Über das 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren und das 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren

Anhang:

Versuche zur Darstellung des 8,8'-Bis-(diphenyl)-1,1'-dinaphtyls und des 9,10-Tetraphenylacenaphtens.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Petri
aus Adolfseck

Marburg 1935

Druck: Hans Gue, Braunschweig, Rebenstraße 29

Über das 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren und das 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren

Anhang:

Versuche zur Darstellung des 8,8'-Bis-(diphenyl)-1,1'-dinaphtyls und des 9,10-Tetraphenylacenaphtens.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Petri
aus Adolfseck

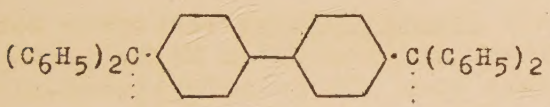
Marburg 1935

Druck: Hans Gue, Braunschweig, Rebenstraße 29

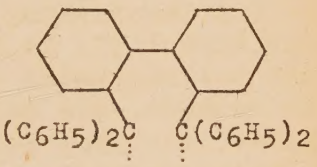
Als Dissertation angenommen am: 21.12.1933.
Berichterstatter: Prof.Dr.G.Wittig.
Mitberichterstatter:Prof.Dr.Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1933.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Theoretischer Teil

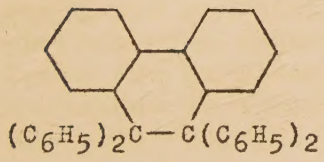
Wie die Untersuchungen von Tschitschibabin[1] und von Schlenk und Brauns[2] zeigen, geht das diradikalische p,p'-Biphenylen- bis (diphenyl-methyl) (I), das in dunklen Nadeln mit grünem Metallglanz kristallisiert, mit blauvioletter Farbe und praktisch monomer in Lösung, während das in festem Zustande farblose Meta-Isomere, das m,m'-Biphenylen-bis-(diphenyl-methyl) eine orangefarbige Lösung bildet, in der das Diradikal stark associiert ist. Im Rahmen von Untersuchungen[3] über cyclische Kohlenwasserstoffe, die unter Bildung von Diradikalen ihren Ring zu öffnen vermögen, interessierte das ortho-isomere Diradikal (II), da hier die Möglichkeit einer intramolekularen Valenzabsättigung unter Bildung eines Sechsringes (III) gegeben war. Daneben mußte allerdings auch mit der Entstehung eines o,o'-Diphenochinon-dimethids (IV) oder schließlich mit dem Auftreten valenztautomerer Formen (II ~ III ~ IV) gerechnet werden.



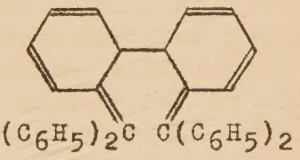
I



II



III

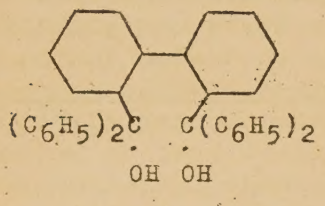


IV

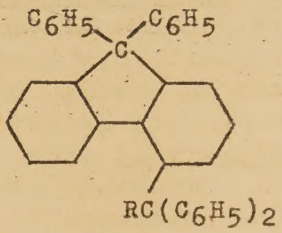
Um die Darstellung des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens (III) haben sich bereits Schlenk und Brauns[4] vergeblich bemüht, da das Glykol (V) mit Salzsäure statt des gewünschten Dichlorids sofort das cyclische Anhydrid lieferte. Auch die Versuche

1) B.40, 1810 (1907). 2) B.48,716 (1915).
3) letzte (IV.) Mitteilung: G.Wittig u.M.Leo, B.64, 2395 (1931). 4) B.48,718 (1915).

von Tschitschibabin und Ssergejew[1] und später Ssergejew[2] blieben erfolglos, da das unter bestimmten Bedingungen entstehende Dibromid (V, Br anstatt OH) unter HBr-Abspaltung spontan in das 5-(Diphenylbrom-methyl-9.9-diphenyl-fluoren (VI, R = Br) übergeht.

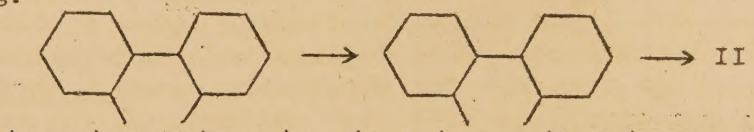


V



VI

Zur Synthese des Diradikals (II) blieb noch folgender Weg.



VII VIII

Zur Darstellung des Dimethyläthers versuchte man das Glykol (V) in Dioxan und absolutem Methylalkohol bei Gegenwart einer Spur HCl zu methylieren; eine Methode, die bei anderen Gelegenheiten[3] Erfolg hatte, hier aber zur momentanen Bildung des Glykolanhydrids führte. Es lag weiterhin nahe, das Dilithium-glykolat[4], das bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Diphensäure-dimethylester rein und nahezu quantitativ entsteht, durch Umsetzung mit Methyljodid in den gewünschten Dimethyläther zu verwandeln; allein selbst 4-tägiges Erhitzen auf 100° ließ das Ausgangsprodukt unangegriffen.

Die letzte Möglichkeit zur Gewinnung des Dimethyläthers (VII) bot sich in der Umsetzung des Dikaliumglykolates mit Methyljodid[5], die unter ähnlichen Bedingungen zum Erfolg geführt hatte. Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf das Glykol (V) in siedendem Dioxan entstand aber nur das Monokali-

1) B.59,654 (1926). 2) C.1930.II,391. 3) Vergl. Wittig u. Leo, B.63,947 (1930). 4) Wittig u. Leo, B.64,2400 (1931). 5) Wittig u. Leo, B.64,2396 (1931).

um-glykolat, das bei der Behandlung mit Methyljodid den entsprechenden Glykol-monomethyläther lieferte. Die Umformung der noch vorhandenen freien Hydroxylgruppe in OK zum erneuten Umsatz mit Methyljodid stieß zunächst auf Schwierigkeiten, die aber überwunden werden konnten. Metallisches Kalium in Dioxan substituiert nicht allein den Wasserstoff der freien Hydroxylgruppe des Glykolmonomethyläthers, sondern spaltet gleichzeitig die Methoxylgruppe gemäß $ROCH_3 + 2K = RK + KOCH_3$ ab. Da Phenyl-isopropyl-kalium [1] die Methoxylgruppe nicht angreift[2], wurde dieses Reagens zur Einführung von Kalium gewählt. Nach dem Schema $ROH + C_6H_5 \cdot CK(CH_3)_2 = ROK + C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ erhielt man bei der Umsetzung mit dem Glykol-monomethyläther das gewünschte Kalium-alkoholat, das sich mittels Methyljodid glatt in den gewünschten Glykol-dimethyläther (VII) überführen ließ.

Bemerkenswert ist sein unterschiedliches Verhalten gegenüber Säuren. Während beim Auflösen des Dimethyläthers in konz. Schwefelsäure das Glykol-anhydrid gebildet wird, liefert er in Eisessig-Salzsäure das 5-(Diphenyl-chlor-methyl)-9,9-diphenyl-fluoren (VI, R = Cl), das bei der Hydrolyse in das bereits bekannte Carbinol[3] (VI, R = OH) und bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in das ebenfalls schon dargestellte 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren (VI, R = H) übergeht[4].

Zu dem letzteren Kohlenwasserstoff führt auch die Aufspaltung des Glykol-anhydridids mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan unter Stickstoff, wobei in 15 Minuten[5] die metallorganische Verbindung IX entsteht; bei der anschließenden Hydrolyse bildet sich das o-Benzhydryl-o'-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl[6], das in Eisessig-Salzsäure unter Wasserabspaltung in das 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren

1) Ziegler, A. 473, 18 (1929). 2) Wie die Einwirkung von Phenyl-isopropyl-kalium auf Triphenyl-carbinol-methyläther lehrte, der unverändert wiedererhalten wurde. 3) Ssergejew, C. 1930, II, 391. 4) Ssergejew, a.a.O. 5) In absolutem Äther als Lösungsmittel setzt die Metallspaltung erst nach etwa 7 Stunden, in trockenem Benzol nach etwa 5 Tagen ein, wie an der Rotfärbung zu erkennen ist. 6) Ssergejew, a.a.O.

übergeht.

$(C_6H_5)_2C$ $C(C_6H_5)_2$

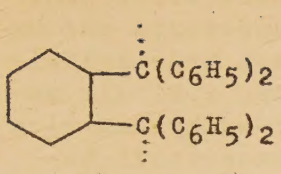
K OK

IX

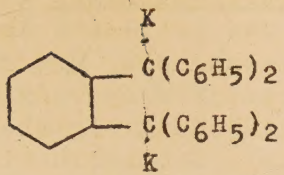
Zur Darstellung des 9.10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens (III) ließ man auf den Dimethyläther (VII) in Dioxan eine Natrium-Kalium-Legierung einwirken, wobei sofort unter Braunrotfärbung des Röhreninhaltes die Ätherspaltung einsetzte; die Bildung des in kantharidenglänzenden Kristallen sich abscheidenden o.o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyls (VIII) ist nach 1/2-stündigem Schütteln beendet. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes zersetzte man die kaliumorganische Verbindung mit Methanol, wobei unter Entfärbung das zu erwartende o.o'-Dibenzhydryl-diphenyl entstand, das mit dem bereits von Tschitschibabin und Ssergejew[1] hergestellten Kohlenwasserstoff identisch ist. Als man nun das o.o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl, dessen Konstitution damit sichergestellt war, (unter Stickstoff) mit Tetramethyl-äthylen-dibromid[2] umsetzte, entfärbte sich die Lösung augenblicklich, ohne daß eine Zwischenfarbe beobachtet werden konnte.

Die in guter Ausbeute isolierbare Substanz bildet ein mikrokristallines Pulver vom Schmelzp. 339,5 bis 341° und hat nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die erwartete Zusammensetzung $C_{38}H_{28}$. Für die Konstitution des Kohlenwasserstoffes kamen die beiden Möglichkeiten II und IV wegen seiner Farblosigkeit nicht in Betracht. Mit der Bildung des Fluorenderivates VI, R = H als Isomerisationsprodukt war zu rechnen, da Wittig und Leo vor einiger Zeit[3] festgestellt haben, daß das o-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-benzol (X) bei der Herausnahme der zwei Kaliumatome nicht das erwartete Diradikal XI, sondern ausschließlich das Isomerisationsprodukt XII liefert.

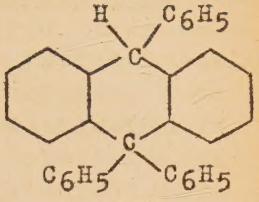
1) B. 59, 659 (1926). 2) Nach Ziegler, A. 437, 232 (1924).
3) B. 64, 2399 (1931).



XI



X



XII

Die analoge Isomerisation zum 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren (VI, R = H) scheidet aber aus, da diese bereits beschriebene Verbindung bei 219,5 - 221° schmilzt und auch in den übrigen Eigenschaften von dem dargestellten Kohlenwasserstoff abweicht.

Es bleibt also als diskutable Strukturformel die des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens (III), die auch mit dem Verhalten der Verbindung in Einklang steht. Behandelt man sie nämlich mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan, so wird in kurzer Zeit (etwa 15 Minuten) das o,o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl (VIII) gebildet, das bei der Alkoholyse, wie oben beschrieben, das wohlcharakterisierte o,o'-Dibenzhydryl-diphenyl liefert.

Diese so glatt erfolgende Aufnahme von 2 Atomen Kalium entspricht der bekannten Addierbarkeit von Alkalimetallen an Triphenyl-methyl (bezw. Hexaphenyl-äthan!) und Tetraphenyl-äthylen, wobei das Triphenyl-methyl-natrium (kalium) bezw. das Tetraphenyl-äthylen-dinatrium (dikalium) entstehen.

Im Verhalten gegenüber elektronegativen Elementen aber schließt sich das 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren überraschender Weise nicht dem Triphenylmethyl, sondern dem Tetraphenyl-äthylen an. So bleibt Brom, das sich an Triphenylmethyl momentan addiert, gegenüber dem Tetraphenyl-äthylen wirkungslos. Der hier besprochene Kohlenwasserstoff vermag weder in Eisessig noch in Tetrachlorkohlenstoff Brom aufzunehmen, und bleibt selbst beim Aufkochen in flüssigem Brom unverändert.

Demgemäß ist das 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren auch gegenüber Sauerstoff unempfindlich, ja es kann durch Einwirkung von Sauerstoff auf das o,o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl dargestellt werden, aber in schlechterer Ausbeute, da dabei im-

mer o,o'-Dibenzhydryl-diphenyl gebildet wird. Wahrscheinlich wirkt das gebildete Kaliumperoxyd auf das Lösungsmittel (Dioxan) ein, und dessen hydroxylhaltigen Oxydationsprodukte hydrolysieren z.T. die metallorganische Verbindung. Triphenyl-methyl-natrium dagegen liefert beim Behandeln mit Sauerstoff bekannterweise Triphenyl-methyl-peroxyd und Natriumsuperoxyd.

Chlorwasserstoff isomerisiert das Hexaphenyläthan zum p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan[1], während unter diesen Bedingungen das 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren, das eine analoge Umlagerung zum 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren erleiden könnte, auch bei hohen Temperaturen und bei langer Reaktionsdauer unverändert bleibt.

Die auffallende Analogie in den Eigenschaften des Tetraphenyl-äthylens und des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens gibt sich schließlich im Verhalten gegenüber Sulfurylchlorid zu erkennen.[2] Beide Kohlenwasserstoffe vermögen in einer Lösung des Säurechlorids, dem einige Tropfen Eisessig beigefügt sind, zwei Chloratome zu addieren. In einem Falle entsteht das Tetraphenyl-äthylen-dichlorid, hier das o,o'-Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-diphenyl, das aber solches nicht faßbar ist, sondern in das 5-(Diphenyl-chlor-methyl)-9,9-diphenyl-fluoren (VI, R = Cl) übergeht. Diese Verbindung, deren Bildung sich mit dem Auftreten einer grünen Halochromie ankündigt, wurde zum Carbinol hydrolysiert (VI, R = OH), dessen Eigenschaften bereits oben beschrieben sind.

Da eine Diradikalbildung (III → II) - wie Modellbetrachtungen ohne weiteres erkennen lassen - nur bei einer Verdrehung der beiden Molekülhälften um die Diphenylachse (XIII) möglich ist, könnte man an eine sterische Hinderung denken, welche der Reaktionsfähigkeit der die beiden Radikalatome verbindenden Valenzen entgegensteht.

---

1) Schlenk und Weickel, A. 372, 2 (1909).
2) Norris, Thomas u. Brown, B.43, 2958 (1910).

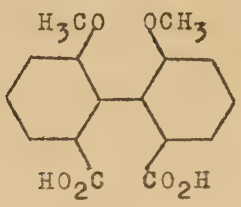
XIII

XIV

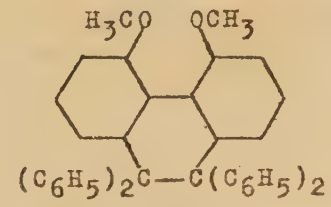
Allein die außerordentlich leichte Aufspaltung mit metallischem Kalium (wie oben beschrieben) widerspricht dem. Die Analogie mit dem Verhalten des Tetraphenyl-äthylens verleiht vielmehr der Annahme viel Wahrscheinlichkeit, daß die Valenzen im Dihydro-sechsring (XIV) durch Polarisation (Elektronenverschiebung) einen Bindungszustand anstreben, der für die beiden Radikalvalenzen dem Zustand zwischen den beiden doppelt-gebundenen Kohlenstoffatomen im Tetraphenyl-äthylen entspricht. Da hier (XIV) die Bindungslücke in Konjugation zu konjugierten Doppelbindungen steht, ist die Möglichkeit vorhanden, daß sich die besonderen Valenzverhältnisse dieser Bindungslücke durch konjugierte Systeme fortpflanzen und dabei „in dem ganzen Molekül" ausgleichen. Der Dihydro-sechsring hätte damit die Eigenschaften eines ring-konjugierten Systems angenommen, eine Hypothese, die zur Erklärung der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes vielleicht herangezogen werden kann. Wie nun im Speziellen das elektrische Feld in diesem System und ganz besonders im „Zweiring" des Tetraphenyl-äthylens beschaffen ist, darüber kann der Chemiker nichts aussagen.

Es lag nun nahe, die Radikaldissoziation, die im Molekül des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens wider Erwarten gänzlich unterbunden ist, dadurch zu erzwingen, daß die beiden noch freien Ortho-Stellen im Diphenylrest durch geeignete Substituenten besetzt werden, wobei die Benzolscheiben des Diphenyls zwangsläufig gegeneinander verdreht werden. Ein passendes Untersuchungsobjekt war das 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren (XVI), da die bereits bekannte optische Spaltbarkeit der als Ausgangsverbindung dienenden o,o'-Dimethoxy-diphensäure (XV) die geforderte Verdrillung der beiden Ben-

zolscheiben des Diphenyls zur Voraussetzung hat [1].



XV



XVI

Die Darstellung des racemischen 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthrens (XVI) erfolgte entsprechend der des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens. Die Hoffnung, daß hier der Dimethyläther unmittelbar aus dem freien Glykol durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure gewonnen werden könnte, da die Querstellung der beiden Benzolscheiben die oben festgestellte Glykolanhydridbildung erschweren oder gar verhüten würde, erwies sich als trügerisch. Auch hier anhydrisiert sich das Glykol augenblicklich, was allerdings modellgemäß zu verstehen ist, da sich hiernach eine Querstellung der beiden Benzolscheiben und ein Ausweichen der orthoständigen Methoxylgruppen sehr wohl mit einer Cyclisierung zum spannungsfreien Siebenring vereinbaren läßt [2].

Die Spaltung des Dimethyläthers mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan verläuft auch in diesem Falle sehr flott und führt in etwa 15 Minuten zum o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl, das bei der Alkoholyse das o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl liefert. Bei der Umsetzung der kalium-organischen Verbindung mit Tetramethyl-äthylen-dibromid werden unter sofortiger Entfärbung die beiden Kaliumatome herausgenommen, und es läßt sich eine schön kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 231,5-232° isolieren, die ihren Eigenschaften nach als das gewünschte 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydro-

1) J.Kenner u.H.Turner, Chem.Soc.1928, 2340. Über eine wesentlich vereinfachte Darstellung der Dikarbonsäure vgl.den experimentellen Teil.

2) Vgl.dazu Freudenberg »Stereochemie", Leipzig und Wien, 1933, S.812: Zur Anhydridbildung der Diphensäuren.

phenanthren anzusprechen ist. Denn bei der Einwirkung einer Natrium-Kalium-Legierung bildet sich (in etwa 15 Minuten) das o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl zurück, das nach der Alkoholyse das o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl liefert und damit zur Genüge charakterisiert ist. Also auch hier ist die leichte Aufspaltbarkeit des Dihydro-Sechsringes durch Alkalimetall zu konstatieren, während Brom diesen Ring wieder intakt läßt. Berücksichtigt man ferner, daß das Dimethoxy-dihydrophenanthren-Derivat farblos ist und in Lösung nicht die geringste Dissoziationstendenz erkennen läßt, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Einführung der beiden Methoxylgruppen in die Ortho-Stellen und die damit verbundene Querstellung der beiden Benzolscheiben des Diphenylrestes an dem Bindungszustand zwischen den Radikal-Kohlenstoffatomen keine nachweisbaren Änderungen bedingt.

Es war allerdings noch zu entscheiden, ob die Benzolkerne im Diphenylrest tatsächlich gegeneinander verdreht sind oder ob das Dihydrophenanthren-System eben gebaut ist, wobei sich die in 4,5-Stellung befindlichen Methoxylgruppen „hart im Raume stoßen" müssen. Den Betrachtungen am Raummodell [1] gemäß läßt sich ein annähernd spannungsfreies Gebilde konstruieren, das der ersten Möglichkeit entspricht und als asymmetrisch gebautes Molekül optisch aktiv sein muß. Dann wäre das Dimethoxy-tetraphenyl-dihydrophenanthren ein Racemat. Zum Beweise wurde nun versucht, den optisch aktiven Kohlenwasserstoff darzustellen.

Als Ausgangsverbindung diente die o,o'-Dimethoxy-diphensäure, aus der nach den Angaben von Kenner und Turner die linksdrehende Komponente[2] mit der spezifischen Rotation -116^{0} (in Aceton) rein darstellbar ist. Nach der Veresterung der optisch aktiven Dikarbonsäure mit Diazomethan führte der Weg zum Dimethoxy-tetraphenyl-dihydrophenanthren wieder über die gleichen Zwischenprodukte wie oben. Ihre spezifi-

1) Es wurden als Benzolscheiben reguläre Sechsecke verwandt, deren C-Abstände sich zu den aliphatischen C-Abständen wie 1,45 zu 1,54 verhalten.
2) Journ. Chem. Soc. London, 1928, 2340.

schen Rotationen und Schmelzpunkte sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen; die eingeklammerten Zahlen sind die Schmelzpunkte der entsprechenden Racemate.

Verbindung	Schmelzp. in°	$[\alpha]_D$ in°	Solvens
o,o'-Dimethoxy-diphensäure	293,5-294,5 (288,5-290)	-116	Aceton
Deren Dimethyl-ester	101-102 (134,5-135,5)	-160	"
o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl	284 (278-280)	-220	Chloroform
Dessen Monomethyl-äther	242 (256-257,5)	-157	"
Dessen Dimethyl-äther	218-220 (206,5-208)	-150	"
Anhydrid des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls	242,5-243 (314-316)	-393	"
o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl	170-170,5 (214,5-215,5)	-299	"

Zur Löslichkeit der optisch aktiven Derivate ist zu bemerken, daß diese bei weitem größer als die der entsprechenden racemischen Verbindungen ist. Damit im Zusammenhang steht, daß die aktiven Präparate im Gegensatz zu ihren Racematen vielfach Kristallösungsmittel enthalten, die in einzelnen Fällen bei 100° i.V. zu entfernen sind.

Der linksdrehende Dimethylester der o,o'-Dimethoxy-diphensäure läßt sich racemisieren, wenn man seine Schmelze 1/2 Stunde lang auf 150° erhitzt; nach dem Erstarren zeigt er den Schmelzpunkt des reinen racemischen Esters 134,5-135,5°.

Das aus dem aktiven Ester durch Umsatz mit Phenyl-Lithium erhaltene (-) -o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl liefert über sein Dikalium-glykolat mit Methyljodid den zugehörigen Dimethyläther, der ebenfalls linksdrehend ist. Leider gelang die Verwandlung des freien Glykols in sein Dikalium-glykolat unter der Einwirkung von Phenyl-isopropyl-kalium nur einmal; normalerweise scheidet sich unter diesen Bedingungen das kristalline

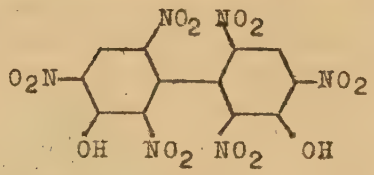
Monokalium-glykolat ab, das nicht mehr weiter reagiert und nun über den Monomethyläther nach der oben beschriebenen Methode in den Dimethyläther übergeführt wird. Bei diesen längeres Erhitzen (über 100 Stunden bei 100°) erfordernden Operationen erhielt man einen bei 206-207° schmelzenden Dimethyläther mit der spezifischen Rotation -133°; der Drehungsabfall deutet also auf eine merkliche partielle Racemisation hin.

Die Spaltung des linksdrehenden Dimethyläthers mit einer Natrium-Kalium-Legierung führt zu dem o,o'-Dimethoxy-o',o''',-bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyl, das noch optisch aktiv ist, da bei der Alkoholyse der metallorganischen Verbindung das linksdrehende o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl mit der spezifischen Rotation -299° entsteht. Als man schließlich der genannten metallorganischen Verbindung die beiden Kaliumatome mittels Tetramethyl-äthylen-dibromid entzog, wurde das 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren gebildet, das die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht und mit der aus dem racemischen Dimethyläther dargestellten Verbindung (XVI) übereinstimmt. Mit der Feststellung der optischen Inaktivität läßt sich die gesuchte Entscheidung nicht herbeiführen, ob das Dihydrophenanthren-Derivat eben oder uneben gebaut ist. Da nach Betrachtungen am Modell ein unebenes also asymmetrisches Gebilde mit gegeneinander verdrehten Benzolscheiben spannungsfrei konstruierbar ist, dürfte die beobachtete Inaktivität im Sinne einer Racemisierung bei der Bildung des Sechsringes zu deuten sein.

Es war beabsichtigt, das 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren und insbesondere auch das Glykolanhydrid des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls, das zweifelsohne ein Racemat ist, über die Molekülverbindung mit der optisch aktiven Dipikrinsäure[1] in ihre optischen Antipoden zu zerlegen. Doch gelang es nicht, die Dipikrinsäure(XVII)

1) Zur Darstellung der Dipikrinsäure vgl. Borsche, B.50, 828,(1917).

in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen[1].



XVII

Daß hier ein Ringschluß auch zu optisch aktiven Systemen führen kann, beweist der Übergang des (-)-Glykols in sein Anhydrid. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das optisch aktive Glykol, bezw. den optisch aktiven Monomethyläther, (oder auch von konz. Schwefelsäure auf den optisch aktiven Dimethyläther) entsteht momentan das aktive Glykolanhydrid, das mit $[\alpha]_D = -393^\circ$ ein auffallend großes Drehungsvermögen besitzt[2]. Nach Betrachtungen am Modell kann sich der (Sauerstoff als Hetero-Atom enthaltende) Siebenring völlig spannungsfrei ausbilden, ohne daß die beiden Benzolscheiben des Diphenylrestes die durch die beiden Methoxylgruppen aufgezwungene Querstellung aufzugeben brauchen. Wie zu erwarten, ist diese asymmetrische Anordnung außerordentlich stabil, erst bei Temperaturen um 200° wird die Abnahme des Rotationswertes bequem meßbar. Erhitzt man seine Schmelze auf 315°, dann racemisiert es sich in einigen Sekunden und zeigt dann den Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung 314-315°.

Angesichts der beträchtlichen Stabilität war es von Interesse die Aktivierungswärme des Racemisationsprozesses zu bestimmen und mit anderen Energiegrößen zu vergleichen. Nach der Gleichung von Arrhenius

$$q = R \cdot \frac{T_1 . T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

läßt sich die Aktivierungsenergie q aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung berechnen. Die Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Reaktion[3] ihrerseits

1) Herrn Dr. Veit, Wiesbaden, danke ich hier nochmals für freundlichst zur Verfügung gestellte m,m'-Benzidin-disulfosäure, die zur Darstellung der Dipikrinsäure benötigt wurde. Über weitere vergebliche Spaltversuche vgl. L. Mascarelli u. B. Visitin. C. 1932, II, 704. 2) Über die Bildung eines unebenen Acht-Ringes vgl. R. Kuhn u. P. Goldfinger, A. 470, 183 (1929).
3) Der monomolekulare Ablauf der Racemisierung konnte jeweilig durch Feststellung der (Fortsetz. S. 13)

sind aus dem zeitlichen Verlauf des Drehungsabfalls nach

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_o}{\alpha_t}$$ zu bestimmen.

Auf diesem Wege wurden zunächst die Racemisationskonstanten des (-) o,o'-Dimethoxy-diphensäure-dimethylesters in Chlorbenzol bei 100° und 118,5° ermittelt, woraus sich die Aktivierungsenergie zu 25,8 kcal/Mol berechnet[1]. Diese Energie ist also erforderlich, um die beiden Benzolkerne des Esters über die komplanare Stellung hinweg in die asymmetrische Lage der optischen Antipode zu verdrehen. Sie entspricht in ihrer Größe der von R.Kuhn[2] gefundenen Aktivierungswärme von 26 kcal/Mol für die Racemisierung der o',p'-Dinitro-diphensäure; die Einführung einer o-ständigen Nitrogruppe in das Diphensäure-Molekül genügt also bereits, um den Stabilitätszustand zu erreichen, der mit den beiden o-ständigen Methoxylgruppen hier vorliegt.

Weiterhin ermittelte man die Aktivierungsenergie des (-) -o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyls aus den Racemisierungskonstanten bei 182,5° und 211°. Der gefundene Wert 48,0 kcal/Mol ist nicht ganz zuverlässig, da bei diesen hohen Temperaturen die vorliegende Verbindung merklich zersetzt wird. Immerhin läßt der hohe Wert mit einiger Sicherheit erkennen, daß mit der Einführung der 4 Phenylgruppen der Widerstand gegenüber racemisierenden Einflüssen beträchtlich höher wird; bei den oben eingehaltenen Temperaturen um 100° ist eine merkliche Racemisation ja erst nach 100 Stunden festzustellen.

Die Aktivierungsenergie des Anhydrids des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls schließlich beträgt nach der Messung der Racemisierungskonstanten bei 182,5° und 211° in Chlor-

---

linearen Abhängigkeit des Gliedes $\ln \frac{\alpha_o}{\alpha_t}$ von der Zeit t sichergestellt werden.

1) Näheres vgl. experimentellen Teil.

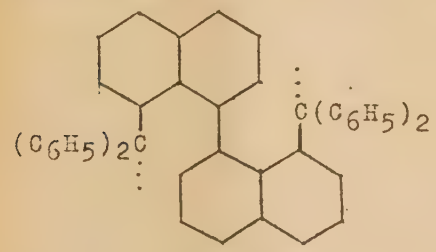
2) A. 455, 287 (1927).

benzol[1] 55,8 kcal/Mol. Wie der hohe Wert[2] erkennen läßt, führt die Bildung des siebengliedrigen Anhydridringes zu einer weiteren Stabilisierung des Atomgerüstes, die verständlich ist, da modellgemäß die Verdrehbarkeit der beiden Benzolscheiben des Diphenylsystems zwar nicht aufgehoben ist, aber durch die verminderte Beweglichkeit der Siebenring-Glieder herabgesetzt wird.

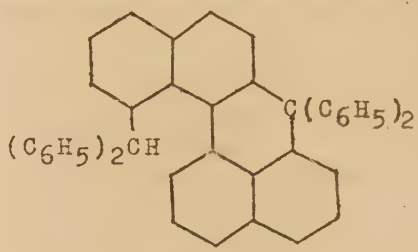
Anhang.

A. Derivate der 1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure.

Ssergejew[3] hat die Vermutung ausgesprochen, daß das diradikalische o,o'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl sich unter Umlagerung zum 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren- (VI, R=H) stabilisieren würde[4]. Es hat sich nun gezeigt, daß diese diradikalische Form durch Absättigung der Radikalvalenzen das stabile Dihydrophenanthren-Derivat liefert. Zur Nachprüfung versuchte man das 8,8'-Bis-(diphenyl-methyl)-1,1'-dinaphtyl (XVIII) darzustellen, wo die Möglichkeit des intramolekularen Valenzausgleiches nicht gegeben ist, wo also das Diradikal (XVIII) oder das Isomerisationsprodukt vom Fluorentypus IXX zu erwarten war.



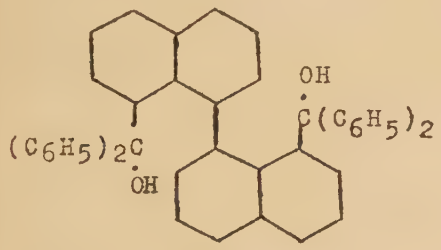
XVIII



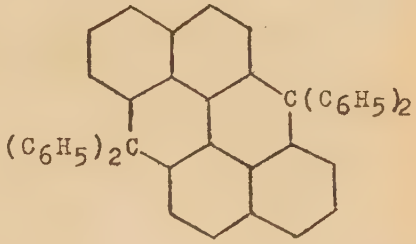
XIX

1) Dieses Lösungsmittel wurde verwendet, da die Schwerlöslichkeit der sich bildenden Racemate nicht viele Möglichkeiten der Auswahl ließ. Brombenzol zersetzt sich bei Temperaturen um 200° merklich; beim Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff wiederum beobachtete man eine Drehungszunahme, die darauf zurückzuführen war, daß das Diphenyl-Derivat chloriert wurde, wie die Aufarbeitung der Substanz lehrte. (Beilsteinprobe !)
2) Dieser Wert ist hinreichend genau, da das Glykol-Anhydrid in guter Reinheit wiedergewonnen wurde, vgl. exp. Teil. - 3) C. 1930, II, 391.
4) Vgl. Wittig u. Leo: Über das Tetraphenyl-o-xylylen, B. 64, 2399 (1931).

Durch Umsatz von 1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure-dimethylester[1] mit Phenyl-lithium erhielt man in guter Ausbeute das 8,8'-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-1,1'-dinaphtyl (XX). Lösungen dieses Glykols ergaben mit Spuren von Mineralsäuren eine prachtvolle an die des Petroleums erinnernde Fluoreszenz. Beim Aufarbeiten erhielt man einen sehr kristallisationsfreudigen Kohlenwasserstoff, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{46}H_{30}$ zukommt, d.h. er ist durch Austritt von $2H_2O$ aus dem Glykol entstanden (XXI).

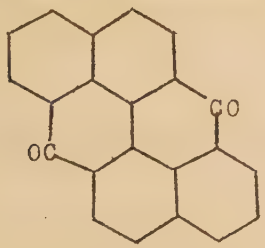


XX

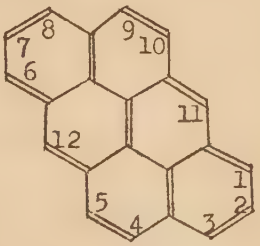


XXI

Kalb[2] hat durch Entzug von $2H_2O$ aus 1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure mit konz. Schwefelsäure das von ihm Anthanthron (XXII) benannte Diketon bekommen. In Anlehnung an Kalb kann man den Grundkörper dieser Verbindung als Anthanthren (XXIII) bezeichnen (mit der angegebenen Bezifferung).



XXII



XXIII

1) Der I.G.Farben A.-G., Werk Mainkur, danke ich hier nochmals für Überlassung von 1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure. 2) B. 47, 1726 (1914). Das Anthanthron wird durch Grignard-Verbindungen, auch mittels Phenyl-lithium verküpt. Zur Identifizierung wurde durch reduzierende Acetylierung das „Hydrochinon-diacetat" hergestellt. Vgl. exp. Teil. Über Reduktionswirkung von Grignard-Verbindungen vgl. Runge, „Organometallverbindungen I", Stuttgart 1932, S. 122.

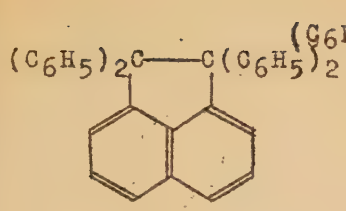
Der erhaltene Kohlenwasserstoff wäre also das 11,12-Tetraphenyl-dihydroanthanthren.

Bei der großen Säureempfindlichkeit des Glykols ergaben Versuche zur Darstellung des Dichlorids mit Salzsäuregas, bezw. des Dimethyläthers mit schwach salzsäurehaltigen Methylalkohol in Dioxan stets den Kohlenwasserstoff (XXI).

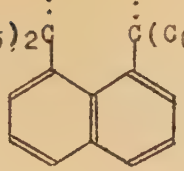
Das bei der Darstellung des Glykols kristallisiert vorliegende Dilithium-glykolat setzt sich mit Methyljodid selbst bei tagelangem Erhitzen auf 100° nicht um. Man beschritt daher den schon erprobten Weg (vgl. Seite 2/3), der jedoch nur zur Darstellung des Monomethyläthers hinführte. Dieser lieferte bei der Umsetzung mit Phenyl-isopropyl-kalium zwar das gewünschte Alkoholat (vgl. Seite 3). Als man jedoch nach Zugabe von Methyljodid zwei Tage auf 100° erhitzte, zeigte die Lösung die Fluoreszenz des Kohlenwasserstoffs und ergab beim Aufarbeiten ein Produkt, das nach Schmelzp., Mischschmelzpunkt und Methoxylgehalt als Monomethyläther des Glykols anzusprechen ist. (Näheres vgl. im exp. Teil). Wahrscheinlich hat der entstehende Dimethyläther bei 100° die Neigung, Methanol unter Bildung des Kohlenwasserstoffs abzuspalten, und das Methanol alkoholisiert die noch vorhandene Kaliumverbindung nach dem Schema $ROK + CH_3OH \rightleftharpoons ROH + CH_3OK$. Bei längerem Erhitzen (8 Tage) auf 60° trat nur zum geringen Teil eine Umsetzung ein. Die Versuche zur Darstellung des Dimethyläthers und weiterhin des Diradikals (XVIII) wurden daher aufgegeben.

B. Versuche zur Darstellung des 9,10-Tetraphenyl-acenaphtens.

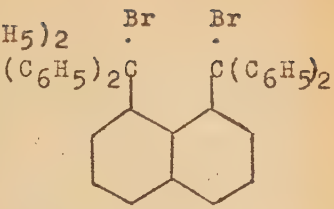
Nachdem es sich gezeigt hatte, daß Verbindungen vom Typus des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens, in deren Molekül zwei Radikalvalenzen den Sechsring schließen, außerordentlich beständig sind, war es von Interesse, die Eigenschaften des 9,10-Tetraphenyl-acenaphtens zu studieren.



XXIV



XXV

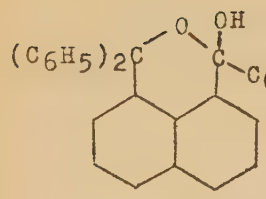


XXV a

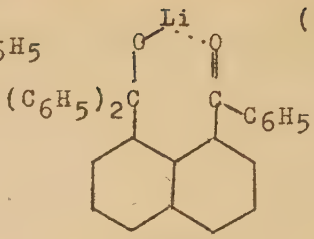
Denn modellgemäß steht hier der Ringschlußbildung ebenfalls keine nennenswerte Spannung entgegen, sodaß eine intramolekulare Absättigung der Radikalvalenzen unter Bildung eines Fünfringes (XXV XXIV) im Bereich der Möglichkeit lag. Im Gegensatz zum 9.10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren jedoch ist eine Einschaltung der Diradikalbindung in das konjugierte System der Doppelbindungen des Naphtalinkerns ausgeschlossen. Es stand daher zu erwarten, daß das 9.10-Tetraphenyl-acenaphten gemäß den Seite 7 angestellten Überlegungen nicht die Eigenschaften des Tetraphenyl-äthylens, sondern die des Hexaphenyl-äthans besitzt, also Neigung zur Radikaldissoziation (XXIV → XXV) und zur Aufnahme von Brom unter Bildung des Dibromids (XXVa) oder Peroxydbildung zeigt.

Die Synthese des 9.10-Tetraphenyl-acenaphtens ist schon von Wittig, Leo u. Wiemer[1] versucht worden. Sie scheiterte, da die Umsetzung des Naphtalsäure-dimethylesters, bezw. des 1.8-Dibenzoyl-naphtalins mit Phenyl-lithium nicht zum gewünschten Glykol (XXVIII) hinführte, sondern bei der Bildung des Halbacetals des 1-(Diphenyl-oxy-methyl)-8-benzoyl-naphtalins (XXVI) stehen blieb. Es war allerdings noch der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß das bei der Grignard-Reaktion sich abscheidende, kaum lösliche Lithium-alkoholat, das nach XXVII formuliert werden kann, der weiteren Umsetzung zum Glykol nicht mehr fähig ist.

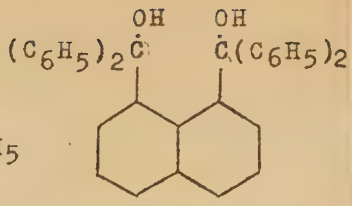
1) B. 64, 2405 (1931).



XXVI

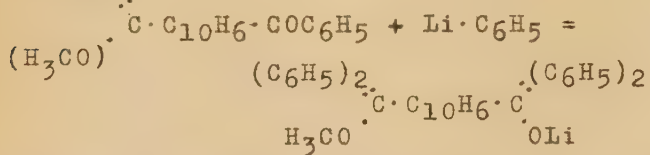


XXVII



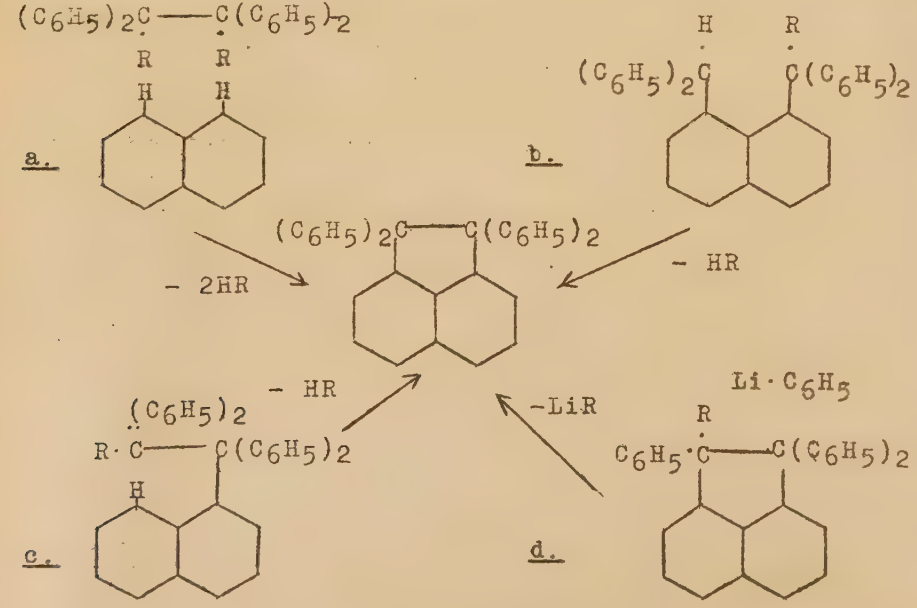
XXVIII

Dann müßte aber der entsprechende Methyläther weiterreagieren nach dem Schema:



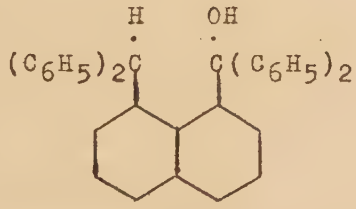
Da sich dieser jedoch gegenüber Phenyl-lithium indifferent verhält, so ist seine Formulierung im Sinne eines cyclischen Acetals XXVI(OCH_3 anstatt OH) und damit auch die des Halbacetals XXVI gesichert.

Man beschritt nun neue Wege, die zunächst kurz schematisiert werden sollen.



Schema a: Man versuchte Naphtalin mit Benzpinakon, bezw. Tetraphenyl-äthylen-dichlorid nach Friedel-Crafts unter milden Bedingungen zu kondensieren, aber Benzpinakon wurde dabei immer in Benzpinakolin verwandelt und Tetraphenyl-äthylen-dichlorid ergab in bekannter Weise unter intramolekularer Reaktion 9,10-Diphenyl-anthracen. Das Naphtalin blieb dabei immer unangegriffen.

Schema b: Man stellte zunächst das 1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin (XXIX) dar durch Umsatz von 1-Benzhydryl-8-naphtalinkarbonsäure-methylester[1] mit Phenyl-lithium. Phenyl-magnesium-bromid bleibt ohne Einwirkung[2].



XXIX

Der Versuch, unter Wasserabspaltung den Fünfring zu schließen gelang nicht. Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure oder wasserfreiem Zinkchlorid und auch mit Essigsäure-anhydrid[3] auf 100° läßt die Verbindung unverändert. Ebensowenig gelang es, aus dem Chlorid (XXIX, Cl anstatt OH) durch Erhitzen mit Chinolin Salzsäure abzuspalten. Den ergebnislosen Bemühungen, nach Schema b den Ringschluß zu erzwingen, entspricht auch die Beobachtung, daß auch die 1-Benzhydryl-8-naphtoesäure beim Kochen mit Thionylchlorid das zugehörige Säurechlorid und nicht das 9,9-Diphenyl-acenaphtenon-10 liefert.

Nach diesen negativen Befunden versuchte man zunächst das H-Atom der Benzhydrylgruppe des Carbinols XXIX zur OH-Gruppe zu oxydieren, um auf diesem Umwege zu dem schon früher gesuchten Glykol XXVIII zu gelangen. Aber in neutraler, bezw. alkalischer, (ace-

1) Beschke, A. 369, 202 (1909). 2) Weitere Beispiele von Reaktionsträgheit gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen vgl. Runge „Organometallverbindungen I", Stuttgart 1932, S. 140. 3) Erhitzte man das Carbinol (XXIX) mit Essigsäureanhydrid auf 170°, so erhielt man ein blaues, nicht zu kristallisierendes Produkt, dessen Lösung an der Luft sehr langsam entfärbt wird.

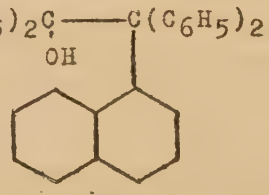
tonischer) Lösung ist Kaliumpermanganat ohne Einwirkung; Oxydation in saurer Lösung, in der bekanntermaßen Triaryl-methan in Triaryl-carbinol verwandelt wird, würde das Glykol-anhydrid liefern, eine für die gewünschte Synthese unbrauchbare Verbindung.

Nachdem man nun festgestellt hatte, daß Triphenyl-methan mit Phenyl-isopropyl-kalium im Sinne folgender Gleichung:

$(C_6H_5)_3CH + C_6H_5 \cdot CK(CH_3)_2 = (C_6H_5)_3CK + C_6H_5CH(CH_3)_2$

unter Bildung von Triphenyl-methyl-kalium reagiert, was durch Bildung der Triphenyl-essigsäure mit trokkener Kohlensäure einwandfrei nachgewiesen wurde, reduzierte man das Carbinol XXIX mit Jodwasserstoffsäure zu 1,8-Dibenzhydryl-naphtalin (XXIX, H anstatt OH). Diese Verbindung ist identisch mit der aus dem Methyläther XXIX, OCH_3 anstatt OH, durch Metallspaltung und Alkoholyse gewonnenen Substanz. Man ließ nun in Erwartung einer entsprechenden Austauschreaktion etwas mehr als 2 Mol Phenyl-isopropyl-kalium auf den Kohlenwasserstoff einwirken[1]. Da die rote Farbe des Phenyl-isopropyl-kalium nach wenigen Stunden in braun, schließlich in schmutzig grün übergeht, ist erwiesen, daß die Kalium-Verbindung wohl in Reaktion getreten ist; aber durchaus nicht in der gewünschten Weise, wie die Umsetzung mit Tetramethyl-äthylen-dibromid zeigt. Die Lösung hellt sich bis zur schwach roten Farbe auf und ein weiterer Zusatz von Tetramethyl-äthylen-dibromid bewirkt keine Veränderung mehr. Beim Aufarbeiten läßt sich der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zu etwa 50% isolieren; der Rest ist gelbliches Harz.

Schema c: Man versuchte das α,α-Diphenyl-ß,ß-diphenyl-ß-(α-naphtyl)-äthanol (XXX) darzustellen.



XXX

1) Bei einem Probeansatz, der hydrolytisch zersetzt wurde, zeigte sich, daß ca. 75% des verwendeten Kohlenwasserstoffs wiedergewonnen werden können.

Als man das Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natrium (bezw. lithium) auf Benzophenon einwirken ließ, bildete sich neben dem freien Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl, das als Peroxyd [1] gefaßt wurde, das Metallketyl des Benzophenons; also ein Reaktionsverlauf, der ganz den Beobachtungen von Schlenk[2] entspricht, der Triphenyl-methyl-natrium auf Benzophenon einwirken ließ.

$(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)CNa + (C_6H_5)_2CO =$
$(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C\cdot C\cdot(ONa)\cdot(C_6H_5)_2 =$
$(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C\cdots + (C_6H_5)_2\ CNa\ O....$

Bemerkenswerterweise reagierten jene beiden Substanzen bei -70^0 überhaupt nicht, obwohl sie sicher in Lösung waren.

Daraufhin stellte man die Diphenyl-(α-naphtyl)-methan-carbonsäure aus dem Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natrium und Kohlendioxyd dar, und versuchte, ihren Ester mit Phenyl-magnesium-jodid in 20-fachem Überschuß in trocknem, siedendem Amyläther umzusetzen. Es trat aber keine Reaktion ein, der Ester wurde unverändert wiedergewonnen[3]. Mit Phenyl-lithium reagierte der Ester infolge seiner Schwerlöslichkeit in absolutem Äther nur träge; aus dem beim Aufarbeiten in beträchtlicher Menge gefundenen Peroxyd des Diphenyl-(α-naphtyl)-methyls kann geschlossen werden, daß das gebildete Lithium-alkoholat des α.α-Diphenyl-β.β-diphenyl-β-(α-naphtyl)-äthanols im Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl und Benzophenon-lithium dissoziiert[4].

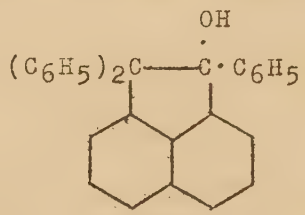
Schließlich beschritt man zur Synthese des Carbinols einen Weg, auf dem Schlenk[5] mit Erfolg das Pentaphenyl-äthyl-chlorid dargestellt hat. Man setzte Benzophenon-dichlorid mit 2 Mol Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natrium um. Hierbei sind zwei Reaktionsläufe möglich:

1) $2C_{10}H_7\cdot(C_6H_5)_2\cdot CNa + Cl_2C\cdot(C_6H_5)_2 = 2NaCl +$
$C_{10}H_7\cdot(C_6H_5)_2\cdot C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$

2) $4C_{10}H_7\cdot(C_6H_5)_2\cdot CNa + 2Cl_2C\cdot(C_6H_5)_2 = 4NaCl +$
$(C_6H_5)_2\cdot C{=}C\cdot(C_6H_5)_2 + 4C_{10}H_7\cdot(C_6H_5)_2\cdot C\cdots$

1) A. 394, 193 (1912). 2) B. 50, 274 (1917). 3) Über die Reaktionsträgheit von Triphenyl-essigsäure.methylester vgl. Gomberg, B. 39, 1461 (1906) u. Schmidlin, B. 39, 4202 (1906) u. B. 43, 1145 (1910). 4) Vgl. Schlenk, B. 50, 274 (1917). 5) Schlenk u. Mark, B. 55, 2285 (1922).

Nach 1) erhielte man das 1,3-Di(α-naphtyl)-1,1,2,2,3,3-hexaphenyl-propan, das in das Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl und das α,α-Diphenyl-β,β-diphenyl-β-(α-naphtyl)-äthyl dissoziieren würde:
$C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C \cdot C \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2 =$
$C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C \cdot C \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C \cdots + C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C \cdots$
Durch Umsatz mit Halogen (Chlor als Phenyl-jodid-chlorid) erhielte man die entsprechenden Halogenide, die dann getrennt werden müßten. Doch verlief hier die Reaktion zumindest überwiegend nach 2.), denn als faßbare Produkte erhielt man Tetraphenyl-äthylen und Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-chlorid. Also auch dieser Weg führte nicht zum Tetraphenyl-acenaphten.
Schema d: Man synthetisierte das 9,9-Diphenyl-10-phenyl-10-oxy-acenaphten (XXXI) durch Umsatz von 9,9-Diphenyl-acenaphtenon-10 mit Phenyl-lithium. (Phenyl-magnesium-bromid reagiert nicht[1].)



XXXI

Da man festgestellt hatte, daß Triphenyl-methyl-chlorid und Phenyl-lithium in etwa 25%iger Ausbeute Tetraphenyl-methan liefern, wurde versucht, diese Reaktion sinngemäß auf die Darstellung des Tetraphenyl-acenaphtens zu übertragen[2]. Beim Umsatz des Chlorides XXXI, Cl anstatt OH, mit 1 Mol Phenyl-lithium erhielt man eine blau-violette Lösung, aus der

1) Desgleichen reagiert das Keton auch nicht mit Phosphorpentachlorid.
2) Da bekannterweise Grignard-Verbindungen mit Triaryl-methyl-Haloiden hauptsächlich die freien Triaryl-methyl-Radikale liefern, (vgl. auch Ziegler und Colonius, A. 479, 135 (1930)) enthalogenierte man zur Orientierung eine Probe des Chlorides XXXI, Cl anstatt OH, mit Cu-Bronze (Naturkupfer C). Man erhielt eine ziegelrote Lösung, die an der Luft sehr rasch bis schwach orange aufgehellt wird.

sich eine geringe Menge eines indigofarbenen Pulvers abschied. Während dieses in trockenem Zustande beständig ist, wird seine blau-viplette Lösung an der Luft in einigen Stunden entfärbt. Es gelang nicht, die blaue Substanz durch Kristallisierungsversuche oder Umsetzungen mit geeigneten Reagenzien, wie z.B. Sauerstoff, eindeutig zu charakterisieren.

Immerhin ist es auffallend, daß man auf zwei Wegen (nach Schema b und d) zu Produkten gelangt, die im Aussehen und in der Lösungsfarbe, ferner in der Luftempfindlichkeit und auch in ihrem allerdings wenig charakteristischen Verhalten beim Erhitzen (Sintern bei etwa 150°, keine Meniskusbildungen) anscheinend übereinstimmen. Da aber der naheliegende Schluß, daß hier das 9,10-Tetraphenyl-acenaphten entstanden ist, damit nicht genügend gesichert ist, so sei von einer Diskussion der Eigenschaften der blauen Substanz abgesehen.

Experimenteller Teil.

A. Reihe der Diphensäure-derivate.

o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl (V).

Zu der von G.Wittig und M.Leo[1]) angegebenen Darstellungsweise dieses Glykols ist zu bemerken, daß nach dem Eintragen des Diphensäure-dimethylesters in die ätherische Lösung des Phenyl-lithiums das Reaktionsgut sofort in Wasser gegossen werden kann. Die Ausbeute an gereinigtem o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl (Schmelzp. 252-253°) ist nahezu quantitativ.

Monomethyläther. Eine Lösung von 3 g o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl in 20 ccm trockenem Dioxan wird nach Zugabe von 1 g Kalium im Stickstoffstrom in einer Schlenk-Röhre mit weitem Hals bis zum Sieden erhitzt. Unter zunächst lebhafter Wasserstoffentwicklung scheidet sich das Monokaliumglykolat in glänzenden Kristallen ab. Das überschüssige Metall, das auf der Lösung schwimmt, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit einem Glaslöffel herausgeholt.

Zur Analyse wurde ein Ansatz im Stickstoffstrom zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser hydrolysiert.

0,555 g Rückstand verbrauchen 9,70 ccm n/10-H_2SO_4

$C_{38}H_{29}O_2K$ Ber.10,0 ccm n/10-H_2SO_4

Die Suspension des Monokalium-glykolates in Dioxan versetzt man mit 5 ccm Methyljodid und erhitzt im geschlossenen Rohr 48 Stunden auf 100°. Das Reaktionsgut schüttelt man dann mit Wasser durch, das keine alkalische Reaktion mehr zeigt, saugt den Monomethyläther ab und kristallisiert aus Benzol + Methanol um. Breite Nadeln vom Schmelzp. 209,5-211°. Ausbeute 2,5 g.

0,0740 g Subst.(nach Zeisel,modifiziert von Vieböck Schwappach[2]): 8,10 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{39}H_{32}O_2$ Ber.: OCH_3 5,8% Gef.: OCH_3 5,7%.

1)Wittig u.Leo,B.64,2400(1931). 2)Diese modifizierte Methoxylbestimmung(B.63,2818(1930) hat sich bestens bewährt und gelangte daher auch bei den folgenden Analysen zur Anwendung.Substanzen,die zur Verharzung bei ihrer Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure neigen, wird zweckmäßig 1 g Phenol zugesetzt.

Dimethyläther. 1,5 g des oben dargestellten Monomethyläthers löst man in etwa 20 ccm gereinigtem Dioxan[1] und läßt im Stickstoffstrom in einer Schlenkröhre zu der schwach erwärmten Lösung unter häufigem Umschütteln eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium hinzulaufen, bis die anfänglich verschwindende rote Farbe der metallorganischen Verbindung deutlich bestehen bleibt. Dann destilliert man (immer unter absolutem Stickstoff!) den Äther ab, fügt unter guter Kühlung 2,5 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt das zugeschmolzene Rohr 48 Stunden auf 100°.

Zu dem Röhreninhalt gibt man Wasser bis zur bleibenden Trübung und saugt den nach einigem Stehen auskristallisierten Dimethyläther ab. Aus Dioxan + Methanol derbe Blättchen vom Schmelzp. 186-187,5°. Ausbeute etwa 60 Prozent d.Th.. Der reine Dimethyläther des Glykols entwickelt in einer ätherischen Methyl-magnesium-jodid-lösung kein Methan.

0,0325 g Subst.: 7,30 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{40}H_{34}O_2$ Ber.: OCH_3 11,35% Gef.: OCH_3 11,6%.

Der Analysenrückstand, der beim Behandeln des Dimethyl-äthers mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel entstanden ist, liefert nach dem Umlösen aus Benzol + Alkohol verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 219,5 - 221°. Die Verbindung ist identisch mit dem unten beschriebenen 5-Benzhydryl-9.9-diphenyl-fluoren.

5-(Diphenyl-oxy-methyl)-9.9-diphenyl-fluoren (VI, R = OH).

Sättigt man eine Lösung von 0,1 g Dimethyläther des o.o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls in heißem Eisessig mit Salzsäuregas, so tritt eine dunkelgrüne Farbe (Halochromie!) auf, und beim Erkalten kristallisiert eine chlorhaltige (Beilsteinprobe!) Verbindung aus, die unscharf gegen 275° unter Verfärbung und Zersetzung schmilzt. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie in das bereits bekannte 5-(Diphenyl-oxy-methyl)-9.9-diphenyl-fluoren[2] über.

1) Das käufliche Dioxan läßt man einige Tage über Ätzkali, dann über Natriumband stehen; anschließend wird es im Stickstoffstrom über Benzophenon + Kalium i.V. destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt. (Schmelzp. 11,2°). 2) J.G.Ssergejew, C.1930.II, 391.

das aus Benzol bei 256° schmilzt und mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie zeigt.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Ssergejew[1] liefert dieses Carbinol beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure das 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren vom Schmelzp. 219,5-221°.

5-(Diphenyl-methoxy-methyl)-9,9-diphenyl-fluoren (VI, R = OCH_3).

Erwärmt man eine Lösung des Dimethyläthers des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls in Benzol + Methanol in Gegenwart einer Spur Salzsäuregas kurze Zeit, so kristallisieren beim Erkalten Nädelchen vom Schmelzp. 214,5-215°. Zu derselben Verbindung gelangt man durch Methylierung des vorstehenden Carbinols mit salzsäurehaltigem Methylalkohol in Benzol.
0,0311 g Subst.; 0,0201 g Subst.: = 7,2 ccm;
4,75 ccm n/20 $Na_2S_2O_3$.
$C_{39}H_{30}O$ Ber.: OCH_3 6,0% Gef.: OCH_3 6,0; 6,1%.
Der Analysenrückstand erwies sich als 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren vom Schmelzp. 219,5-221°.

Anhydrid des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls.

I. 3 g o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl werden in wenig heißem Benzol gelöst. Nach kurzem Einleiten von Salzsäuregas und anschließender Zugabe von Methanol scheidet die Lösung das reine Anhydrid[2] vom Schmelzp. 291-292° ab. Ausbeute nahezu quantitativ. In konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (Halochromie!) löslich.

II. 50 mg des o,o'-Bis-(diphenyl-methoxy-methyl)-diphenyls liefern beim Lösen in konz. Schwefelsäure (rotbraune Halochromie!) und Ausspritzen mit Wasser das Anhydrid des Glykols, das aus Benzol und Methanol umkristallisiert bei 291-292° schmilzt (Mischprobe!).

o-Benzhydryl-o'-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl.

Zu einer Lösung von 0,4 g Anhydrid des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls in 10 ccm gereinigtem Dioxan (Schlenkröhre unter Stickstoff) fügt man

1) J.G. Ssergejew, C.1930, II, 391.
2) Schlenk u. Brauns, B.48, 716 (1915).

0,2 g einer Natrium-Kalium-Legierung (1:3) hinzu und schüttelt die zugeschmolzene Röhre 15 Minuten kräftig durch. Bei mehrstündigem Schütteln treten tiefergreifende Zersetzungen ein. Die blutrote Flüssigkeit wird auf Zugabe von Methanol entfärbt und das überschüssige Metall mit weiteren Mengen Alkohol in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich nach einigem Stehen das o-Benzhydryl-o'-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl in sechseckigen Blättchen ab. Nach dem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff + Alkohol schmilzt die Verbindung bei 242-243°. Ausbeute 0,3 g[1]. Zu einer Lösung von 50 mg des Carbinols in siedendem Eisessig fügt man einen Tropfen konz. Salzsäure und läßt erkalten, wobei das oben erwähnte 5-Benzhydryl-9,9-diphenyl-fluoren vom Schmelzp. 219,5 - 221° auskristallisiert.

o,o'-Dibenzhydryl-diphenyl.

Zu einer Lösung von 50 mg Dimethyläther des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls in 4 ccm gereinigtem Dioxan fügt man unter Stickstoff 50 mm einer Natrium-Kalium-Legierung und schüttelt das Gemisch im zugeschmolzenen Schlenkrohr. Schon nach wenigen Sekunden tritt eine braunrote Farbe auf und nach 30 Minuten ist die Ätherspaltung unter Bildung des o,o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyls (VIII) beendet. Man zersetzt sofort die kantharidenglänzenden Kriställchen vorsichtig durch Zuspritzen von Methanol und gibt nach dem Auflösen des noch vorhandenen Metalls Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach einigem Stehen scheiden sich sechseckige Blättchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Alkohol bei 238-239,5° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie zeigen. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit der bereits von Tschitschibabin u. Ssergejew dargestellten Verbindung[2].

9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren (III).

0,1 g Dimethyläther des o,o'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls werden in 6 ccm gereinigtem Dio-

1) Ssergejew, C. 1930. II, 391. 2) B. 59, 659 (1926).

xan unter Stickstoff mit 0,1 g einer Natrium-Kalium-Legierung (1:3) 30 Minuten geschüttelt, und das überschüssige Alkalimetall wird durch Zugabe von 4 ccm trockenem Quecksilber unter kräftigem Umschütteln amalgamiert. Bei Zusatz von der berechneten Menge (0,05 g) Tetramethyl-äthylen-dibromid (stets unter Stickstoff) verschwindet die braunrote Lösungsfarbe, die aber nach einiger Zeit unter Rückbildung des o,o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyls wiederkehrt. Man entfärbt die Lösung mit der ausreichenden Menge Dibromid, filtriert sie und verdünnt mit Wasser. Das ausfallende Tetraphenyl-dihydrophenanthren schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol + Alkohol bei 339,5-341°. Ausbeute 80% d.Th..

0,0462 g Subst.: 0,1592 g CO_2, 0,0252 g H_2O.
$C_{38}H_{28}$ Ber.:C 94,2 H 5,8 Gef.:C 94,0 H 6,1.
Mol-Gew.Best.nach Rast: 0,0040 g Subst.in 0,0780 g Campher: $\Delta = 4,0°$. Ber.M 484,2 Gef.M 512.

Verhalten: 10 mg 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthren in 2 ccm Dioxan werden unter Stickstoff mit 10 mg einer Natrium-Kalium-Legierung versetzt und 15 Minuten im geschlossenen Rohr geschüttelt. Die sofort einsetzende Metallspaltung die sich mit dem Auftreten der rotbraunen Farbe ankündigt, führt zur Bildung des o,o'-Bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyls. Nach der Zugabe von Alkohol, bei der der Röhreninhalt entfärbt und das überschüssige Alkalimetall aufgelöst wird, verdünnt man mit Wasser, bis die sechseckigen Blättchen des o,o'-Dibenzhydryl-diphenyls auskristallisieren. Die bei 238,5-239° schmelzende Substanz ist mit dem oben dargestellten Kohlenwasserstoff identisch (keine Schmelzpunktdepression!).

Eine Lösung von einigen mg des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig mischt man mit 1 ccm flüssigem Brom,das nun bis zum Verschwinden der braunen Farbe verkocht wird. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert das unveränderte Ausgangsprodukt heraus.

Löst man eine Probe des 9,10-Tetraphenyl-dihydrophenanthrens in Sulfurylchlorid, dem ein Tropfen Eisessig beigefügt ist, so tritt eine grüne Färbung

auf. Nach 1/2-stündigen Erhitzen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und behandelt ihn mit warmer Natronlauge. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Methanol erhält man das bei 254-255° schmelzende 5-(Diphenyl-oxy-methyl)-9,9-diphenyl-fluoren, das mit dem oben gewonnenen keine Schmelzpunktdepression zeigt.

B. Reihe der racemischen o,o'-Dimethoxy-diphensäure-derivate.

Darstellung der rac. o,o'-Dimethoxy-diphensäure.[1)]

Die Synthese der o,o'-Dimethoxy-diphensäure konnte wesentlich vereinfacht werden. Kenner u. Turner[1)] verwandeln die 2-Amino-3-methoxy-benzoesäure nach Sandmeyer in die 2-Jod-3-methoxy-benzoesäure, die nach Versterung mit Kupferpulver verbacken wird zum Diphenylderivat. Zweckmäßig verfährt man nach folgender Vorschrift:[2)]

Man löst 16,7 g 2-Amino-3-methoxy-benzoesäure in 100 ccm n-NaOH, fügt 1/10 Mol Natriumnitrit hinzu und läßt die Lösung dann unter Kühlung in 4/10 Mol einer 10-proc. Salzsäure einlaufen. Man erzielt so eine rasche und vollständige Diazotierung. Außerdem bereitet man eine Mischung aus 50 g krist. Kupfersulfat, 50 g krist. Ferrosulfat in 250 ccm Wasser und 75 ccm 30-proc. Ammoniak, zu der man die Diazoniumsalzlösung langsam und unter Rühren bei 50-60° zutropfen läßt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure stark angesäuert, wobei sich die o,o'-Dimethoxy-diphensäure abscheidet. Nach einigem Stehen wird die Säure abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie ist rein und schmilzt bei 288,5-290°. Ausbeute 12 g = 80% d.Th..

Monomethyläther des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls.

Eine Lösung von 3 g o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl[3)] in 20 ccm trocknem

1) Vgl. Kenner u. Turner, Soc. 1928, 2340 2) Entsprechend den Angaben des D.R.P. 445390, Friedländer, 15, 300, in dem die Darstellung von Dinaphtyl-dicarbonsäuren beschrieben ist. 3) Wittig u. Leo, B. 64, 2400 (1931).

Dioxan wird nach Zugabe von etwa 1 g Kalium im Stickstoffstrom bis zum Sieden erhitzt. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das Monokalium-glykolat, das sich kristallin absetzt. Das überschüssige Alkalimetall wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit „herausgelöffelt".

Zur Analyse wurde ein Ansatz unter Stickstoff zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Wasser in Kalilauge und freies Glykol, das sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies, hydrolysiert.
0,3000 g Rückstand verbrauchen 4,80 ccm n/10-H_2SO_4.
$C_{40}H_{33}O_4K$ Ber.: 4,90 ccm n/10-H_2SO_4.

Die Suspension des Monokalium-glykolates in Dioxan versetzt man mit 5 ccm Methyljodid und erhitzt im geschlossenen Rohr 48 Stunden auf 100°. Nach dem Durchschütteln des Reaktionsgutes mit Wasser saugt man den Monomethyläther ab und kristallisiert ihn aus Benzol + Methanol um. Blättchen vom Schmelzpunkt 256-257,5°. Ausbeute 85% d.Th..
0,0260 g, 0,0120 g Subst.: 15,60 ccm, 7,25 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$
$C_{41}H_{36}O_4$ Ber.: OCH_3 15,7 Gef.: OCH_3 15,5; 15,6

Dimethyläther des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls.

2 g des oben dargestellten Monomethyläthers löst man in 20 ccm gereinigtem Dioxan und läßt unter Stickstoff zu der schwach erwärmten Lösung eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium zulaufen, bis die rote Farbe nach anfänglicher Entfärbung bestehen bleibt. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter Stickstoff fügt man unter guter Kühlung 3 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt das geschlossene Rohr 48 Stunden bei 100°.

Zu dem Röhreninhalt gibt man Wasser bis zur beginnenden Trübung und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Zur Reinigung verreibt man den getrockneten Rückstand mehrmals mit reinem Essigsäure-äthylester, wobei etwa 20 Proc. der Gesamtmenge als nahezu reiner Monomethyläther verbleibt. Zu den vereinigten Filtraten fügt man Methanol, bis der Dimethyläther in langen Blättchen vom Schmelzp. 201-208° auszukristallisieren beginnt. Nach nochmaligem Um-

kristallisieren aus Essigester + Methanol gewinnt man den reinen Dimethyläther vom Schmelzp. 206,5 - 208° in einer Ausbeute von 60-70 Proc. d.Th..
0,0111 g Subst.(Zusatz von Phenol!)
8,95 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$. $C_{42}H_{38}O_4$
Ber.: OCH_3 20,5 Gef.: OCH_3 20,8.

o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl.

0,1 g des oben dargestellten Dimethyläthers werden in 5 ccm gereinigtem Dioxan mit 0,1 g einer Natrium-Kalium-Legierung unter Stickstoff geschüttelt, wobei die Lösung nach wenigen Sekunden eine ziegelrote Farbe annimmt und nach einigen Minuten einen seidig glänzenden Niederschlag abscheidet.Man schüttelt insgesamt 15 Minuten, zersetzt den Röhreninhalt vorsichtig mit Methanol und fügt zu der entstandenen klaren Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung. Die mikroskopisch kleinen, verfilzten Nädelchen schmelzen nach dem Umlösen aus Äthylalkohol bei 214,5-215,5°. Ausbeute 70% d.Th.. Mit konz.Schwefelsäure keine Halochromie.
0,0104 g Subst.: 4,70 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
$C_{40}H_{34}O_2$ Ber.: OCH_3 11,4 Gef.: OCH_3 11,7.
Setzt man die gleiche Ätherspaltung statt in Dioxan in absolutem Äther an, so beginnt sich die Lösung erst nach mehreren Tagen rot zu färben und nach weiteren Tagen fällt der Niederschlag des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-kalium-methyl)-diphenyls aus.

4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren (XVI).

0,2 g des Dimethyläthers in 8 ccm gereinigtem Dioxan werden unter Stickstoff mit 0,2 g einer Natrium-Kalium-Legierung 15 Minuten kräftig geschüttelt und anschließend wird die entstandene rote metallorganische Verbindung mit 1 Mol Tetramethyl-äthylen-dibromid umgesetzt, wobei sofortige Entfärbung zu beobachten ist. Um das lästige Amalgamieren zu umgehen, saugt man die Lösung, die noch die fein verteilten Alkalimetalle enthält, durch eine Glasfritte-nutsche ab, die etwa 2 cm hoch mit feinem Seesand angefüllt ist. Der Möglichkeit einer Selbst-

entzündung des auf der Nutsche verbleibenden Metalls ist Rechnung zu tragen. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Ausspritzen mit Wasser den farblosen Kohlenwasserstoff, der aus Äthylalkohol Kristalle vom Schmelzp. 231,5-232° bildet Ausbeute 60-70% der Th.
0,0200 g Subst.: 9,0 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
$C_{40}H_{32}O_2$ Ber.: OCH_3 11,4 Gef.: OCH_3 11,7.

50 mg 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthren in 3 ccm gereinigtem Dioxan werden mit etwa 50 mg einer Natrium-Kalium-Legierung unter Stickstoff 15 Minuten geschüttelt, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach dem vorsichtigen Zersetzen mit Methanol unter Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheiden sich die Nädelchen des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyls vom Schm. 214,5-215,5° ab. Ausbeute quantitativ.

C. Reihe der optisch aktiven o,o'-Dimethoxy-diphensäure-derivate.

Die optische Spaltung der o,o'-Dimethoxy-diphensäure wurde nach Kenner u. Turner[1] mit Chinin durchgeführt, wobei die linksdrehende Säure vom Schmelzp. 293,5-294,5° optisch rein erhältlich ist.

$[\alpha]_D^{20} = -116°$ (in trocknem Aceton c = 0,57).

(-)-o,o'-Dimethoxy-diphensäure-dimethylester. In eine Aufschwemmung der (-)-Dimethoxy-diphensäure in absolutem Äther leitet man überschüssiges Diazomethan und läßt 1 Stunde stehen, wobei die Säure in Lösung geht. Nach dem Filtrieren läßt man den Äther i.V. verdunsten und erhält den reinen Dimethylester vom Schmelzp. 101-102° in quantitativer Ausbeute.

$[\alpha]_D^{22} = -160°$ (in absolutem Aceton c = 0,38).

0,0120 g Subst.: 17,25 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
$C_{18}H_{18}O_6$ Ber.: OCH_3 37,6 Gef.: OCH_3 37,2.

Erhitzt man den linksdrehenden Dimethylester im Schmelzpunktröhrchen 1/2-Stunde auf 150°, so zeigt er den Schmelzp. der rac. Verbindung 134,5-135,5°.

Zur Bestimmung der Racemisierungskonstante löste man den aktiven Dimethylester in Chlorbenzol (c=1,50)

1) a.a.O.

und erhitzte die Lösung im geschlossenen Rohr in einem Bad mit siedendem Wasser (100°), bei der zweiten Versuchsreihe in siedendem Eisessig (118,5°). Nach der Erhitzungsdauer t wurden jeweils Proben der Lösung in das Polarisationsrohr (1 dcm) gefüllt und die Drehung α_D bei Zimmertemperatur (20°) gemessen.

I. Versuchsreihe bei 100°			II. Versuchsreihe bei 118,5°		
t (Minuten)	α_D	$K_1=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0}{\alpha_t}$	t (Minuten)	α_D	$K_2=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0}{\alpha_t}$
0	-2,17	-	0	-2,17	-
120	-1,91	0,00106	60	-1,56	0,00550
360	-1,48	0,00106	120	-1,09	0,00574
720	-0,98	0,00110	180	-0,79	0,00561
1080	-0,68	0,00107	240	-0,75	0,00557
			360	-0,31	0,00541
Mittelwert für K_1=0,00107			Mittelwert für k_2=0,00556		

Zur Prüfung des Reinheitsgrades der partiell racemisierten Substanz wurde die Lösung der Versuchsreihe II i.V. eingedunstet; der Rückstand schmolz, nach vorhergehendem Sintern bei 130°, zwischen 133,5 und 134,5°, zur vollständigen Racemisierung wurde die Schmelze 10 Minuten auf 160° gehalten, worauf der Dimethylester ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt des reinen Esters bei 133,5-134,5° zeigte.

(-)-o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl. Aus dem Dimethylester ganz entsprechend der Darstellung des racemischen Glykols[1]). Nach 2-maligem Umlösen aus Benzol und Petroläther schmelzen die farblosen Kristalle konstant bei 284°. Ausbeute etwa 70% d.Th..

$[\alpha]_D^{23}$ = -220° (in Chloroform c = 0,46).

0,0220 g Subst. (Zusatz von Phenol!): 9,05 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.

$C_{40}H_{34}O_4$ Ber.: OCH_3 10,7 Gef.: OCH_3 10,6.

(-)-Anhydrid des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls. Leitet man in eine Lösung des oben stehenden Glykols Salzsäuregas ein, so scheidet sich das Anhydrid nach wenigen Minuten in schönen Nadeln ab, die bei 242,5-243° schmelzen.

1) Wittig u. Leo, a.a.O.

$[\alpha]_D^{20}$ = -393° (in Chloroform c = 0,46).
0,0210 g Subst.: 9,0 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
$C_{40}H_{32}O_3$ Ber.: OCH_3 11,1 Gef.: OCH_3 11,1.

Erhitzt man das linksdrehende Anhydrid einige Sekunden auf 315°, so zeigt es nach dem Erstarren der Schmelze den Schmelzpunkt der rac. Verbindung 314-315° und liefert keine Schmelzpunktsdepression mit dieser.

Bestimmung der Racemisierungskonstanten entsprechend S.34 in Chlorbenzol (c = 0,71); Versuchstemperaturen bei 182,5° (siedendes Anilin) und bei 211° (siedendes Dimethyl-p-toluidin); Messung bei Zimmertemperatur (20°).

I. Versuchsreihe bei 182,5°			II. Versuchsreihe bei 211°		
t (Minuten)	α_D	$K_1=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_o}{\alpha_t}$	t (Minuten)	α_D	$K_2=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_o}{\alpha_t}$
0	-2,33	-	0	-2,33	-
240	-2,22	0,000202	120	-1,01	0,006966
480	-2,13	0,000187	240	-0,44	0,006945
720	-2,05	0,000178	360	-0,17	0,007272
1200	-1,88	0,000179			
Mittelwert für k_1=0,000187			Mittelwert für k_2=0,007061		

Zur Prüfung des Reinheitsgrades der partiell rac. Substanz wurde die Lösung durch Wasserdampfdestillation von dem Chlorbenzol befreit und der Rückstand abgesaugt. Dieser schmolz nach kurzem Erhitzen auf 315° bei 310-311° und erwies sich nahezu als reines rac. Glykolanhydrid.

(-)-Monomethyläther des o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyls. Aus dem Glykol analog der Darstellung des racemischen Monomethyläthers[1]. Aus Benzol + Petroläther farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 238-239°. Ausbeute etwa 70% d.T..

$[\alpha]_D^{23}$ = -157° (in Chloroform c = 0,91).
0,0259 g Subst.: 15,5 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
$C_{41}H_{36}O_4$ Ber.: OCH_3 15,7 Gef.: OCH_3 15,5 .

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine benzolische Lösung des Monomethyläthers erhält

1) Vgl. S.30/31.

man das zugehörige Anhydrid des Glykols vom Schmp. 242° und der Drehung $[\alpha]_D^{23} = -386°$ in Chloroform.

(-)-Dimethyläther. I. Zu einer Lösung von 1,5 g des oben beschriebenen (-)-Monomethyläthers in absolutem Äther in einer Schlenkröhre läßt man unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium hinzulaufen, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Zugabe von 2,5 ccm Methyljodid wird das geschlossene Rohr 48 Stunden auf 100° erhitzt. Man schüttelt dann das Reaktionsgut mit Wasser durch, läßt den Äther verdunsten und kristallisiert den Rückstand aus Benzin (110-120°) und dann aus Benzol + Alkohol um, wobei man Kristalle vom Schmelzpunkt 206 - 207° erhält. Ausbeute etwa 50 Proc.d.Th. Zerewitinow - Probe negativ.

$[\alpha]_D^{22} = -133°$ (in Chloroform c = 1,265).

0,0152 g Subst.: 12,0 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.

$C_{42}H_{38}O_4$ Ber.: OCH_3 20,5 Gef.: OCH_3 20,4 .

Beim Auflösen des Dimethyläthers in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser entsteht das Anhydrid des Glykols, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther bei 238-239° schmilzt.

$[\alpha]_D^{21} = -359°$ (in Chloroform c = 0,98).

II. 0,4 g (-)-o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-bis-(diphenyl-oxy-methyl)-diphenyl werden in einer ätherischen Lösung von etwa 4 Mol Phenyl-isopropyl-kalium (unter Stickstoff) geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers fügt man unter Kühlung 3 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch 48 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr. Hierauf schüttelt man den Röhreninhalt mit Wasser durch und läßt den Äther verdunsten. Den öligen Rückstand verreibt man mit wenig Methanol, wobei er erstarrt. Auskochen mit Benzin (60-70°) und Umkristallisieren aus Essigester + Benzol (Petroläther) führt zu farblosen Kristallen vom Schmelzp. 218-220°. Zerewitinow-Probe negativ.

$[\alpha]_D^{20} = -150°$ (in Chloroform c = 0,30).

0,0111 g Subst.: 9,0 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.

$C_{42}H_{38}O_4$ Ber.: OCH_3 20,5 Gef.: OCH_3 20,9 .

Beim Auflösen des Dimethyläthers in kalter konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser erhält man das Anhydrid des Glykols, das nach dem Umlösen aus Benzol + Petroläther bei 241° schmilzt. Nach kurzem Erhitzen auf 315° wird es racemisiert und schmilzt bei 310-312°. Drehung des aktiven Anhydrids:

$$[\alpha]_D^{22} = -380^\circ \text{ (in Chloroform c = 0,20).}$$

(-)-o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl.

0,2 g des obenstehenden Dimethyläthers vom Schm. 206-207° in 4 ccm trocknem Dioxan werden unter Stickstoff mit 0,2 g einer Natrium-Kalium-Legierung 15 Minuten geschüttelt. Nach dem Zersetzen mit Methanol und Zugeben von Wasser bis zur beginnenden Trübung gewinnt man Kristalle, die aus Aceton + Methanol bei 170-170,5° schmelzen. Ausbeute 0,1 g.

$[\alpha]_D^{20} = -298^\circ$ (in Chloroform c = 0,585).

0,0264 g Subst.: 11,65 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.

$C_{40}H_{34}O_2$ Ber.: OCH_3 11,4 Gef.: OCH_3 11,4 .

Bestimmung der Racemisierungskonstante entsprechend Seite 34 in Chlorbenzol (C = 1,85); Versuchstemperaturen bei 182,5° (siedendes Anilin) und bei 211° (siedendes Dimethyl-p-toluidin); Messung bei Zimmertemperatur 20°.

I. Versuchsreihe bei 182,5°			II. Versuchsreihe bei 211°		
t (Minuten)	α_D	$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_o}{\alpha_t}$	t (Minuten)	α_D	$k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_o}{\alpha_t}$
0	-5,43	-	0	-5,43	-
90	-5,28	0,000311	90	-2,90	0,006971
540	-4,63	0,000295	180	-1,60	0,006788
1080	-3,93	0,000299			
Mittelwert für k_1=0;000302			Mittelwert für k_2=0,00688		

Versuch zur Darstellung des aktiven 4,5-Dimethoxy-9.10-tetraphenyl-dihydrophenanthrens.

0,2 g des (-)-Dimethyläthers vom Schmelzp. 206 - 207° in 4 ccm trocknem Dioxan werden unter Stickstoff mit 0,2 g einer Natrium-Kalium-Legierung 15 Minuten geschüttelt. Hierauf gibt man Tetramethyläthylen-dibromid bis zur Entfärbung des Röhreninhal-

tes hinzu, saugt auf einer Glassinternutsche, die Seesand enthält, rasch ab und fügt zu dem Filtrat Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das abgeschiedene Dihydrophenanthren-derivat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Methanol bei 231 - 232,5°. (keine Depression mit der rac.Verbindung.)

50 mg des erhaltenen 4,5-Dimethoxy-9,10-tetraphenyl-dihydrophenanthrens wurden 15 Minuten mit 50 mg einer Natrium-Kalium-Legierung in trocknem Dioxan unter Stickstoff geschüttelt. Nach dem Zersetzen mit Methanol und dem Ausspritzen mit Wasser gewann man das o,o'-Dimethoxy-o'',o'''-dibenzhydryl-diphenyl vom Schmelzp. 214-215° und dem Drehungswert 0°.

Anhang.

A. Derivate der 1,1 -Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure.

1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure-dimethylester .

Da die technische 1,1'-Dinaphtyl-8,8'-dikarbonsäure (1,8-Dinasäure) trotz ihrer Schwerlöslichkeit kaum von dunklen Beimengungen gereinigt werden konnte, wurde sie ohne weiteres mit ca. 3 Mol Dimethylsulfat und 3 Mol 25%iger Natronlauge methyliert. Der erhaltene Ester wird aus Benzin (70-80°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 148°.

0,0399 g Subst.: 13,0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{24}H_{18}O_4$ Ber.: OCH_3 16,7 Gef.: OCH_3 16,8 .

8,8'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-1,1-dinaphtyl.(XX).

Zu etwa 6 Mol Phenyl-lithium in Äther fügt man langsam 1 Mol des obenstehenden Esters, der unter lebhafter Reaktion in Lösung geht. Nach kurzem Stehen kristallisiert das Dilithium-glykolat aus, die überstehende Ätherlösung färbt sich schmutzig grün. Nach 2 Stunden wird mit Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Schmelzp. 316° unter Zersetzung. Beim Umkristallisieren aus Dioxan + Alkohol oder Benzol + Alkohol erhält man Blättchen vom Zersetzungspunkt 318-319°, taucht man in ein auf 325° vorgeheiztes Bad ein, so schmilzt die Substanz bei 331°. Ausbeute etwa 75%.

0,0350 g Subst.: 0,1150 g CO_2, 0,0169 g H_2O.
$C_{46}H_{34}O_2$ Ber.: C 89,3, H 5,5 Gef.: C 89,6, H 5,4 .
0,1764 g Subst.: 15,0 ccm Methan (23°, 755 mm).
Aktives OH ber. 5,5 gef. 5,75 .

11,12-Tetraphenyl-dihydroanthanthren.(XXI).

Leitet man in eine Lösung des obigen Glykols in Chloroform einige Blasen Salzsäuregas ein, so tritt augenblicklich eine intensive Fluoreszenz auf. Auf Zusatz von Methanol kristallisieren Stäbchen vom Schmelzp. 313-314°. Die Substanz entwickelt mit ätherischer Methyl-magnesium-jodid-lösung kein Methan. Ausbeute quantitativ.
0,0372 g Subst.: 0,1297 g CO_2, 0,0174 g H_2O .
$C_{46}H_{30}$ Ber.: C 94,8, H 5,2 Gef.: C 95,1, H 5,3
Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,0090 g Subst. in 0,0933 g Campher: Δ = 6,5°, 7,0°, 7,5°.
Ber.: M 582,3 Gef.: im Mittel 550 .

Monomethyläther des 8,8-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-1,1'-dinaphtyls.

2 g Glykol werden in 20 ccm trocknem Dioxan unter Stickstoff mit 0,5 g Kalium 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Monokalium-glykolat scheidet sich ab, das Dioxan färbt sich rot. Nach Erkalten wird das unverbrauchte Metall „herausgelöffelt" und das überstehende Dioxan abgesaugt; es enthält eine geringe Menge nicht ganz reinen Glykols. Zur Analyse wurde die Kaliumverbindung mit absolutem Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.
0,350 g Subst. (nach Zersetzen mit Wasser): 5,4 ccm n/10-H_2SO_4.
$C_{46}H_{33}O_2K$ Ber.: 5,3 ccm n/10-H_2SO_4.
Das wiedergewonnene Glykol schmolz bei 318-319°.

Zu einem entsprechenden Ansatz von 5 g Glykol usw. fügt man 5 ccm Methyljodid und erhitzt 48 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°. Dann zersetzt man den Röhreninhalt mit Wasser und schüttelt das ausgeschiedene Öl zur Entfernung des Dioxans mehrmals mit Wasser durch. Man nimmt in Chloroform auf und fällt durch Zugabe von Methanol Kristalle vom Schm. 270-274° aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan + Methanol ergeben sich glitzernde Blättchen vom Zersetzungspunkt 278-280°. Ausbeute etwa 60%.

0,0786 g Subst.: 7,40 n/10-$Na_2S_2O_3$.
$C_{47}H_{36}O_2$ Ber.: OCH_3 4,9 Gef. OCH_3 4,9 .

Versuch zur Darstellung des Dimethyläthers des 8,8'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-1,1'-dinaphtyls.

Man löst den obenstehenden Monomethyläther in siedendem Äther (Schlenkrohr), fügt unter Stickstoff tropfenweise unter lebhaftem Schütteln eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium hinzu und hält auch jetzt die ätherische Lösung im Sieden zwecks gründlicher Durchmischung. Die rote Farbe der Kaliumverbindung verschwindet zunächst sehr rasch; bleibt sie für kurze Zeit bestehen, dann läßt man das gebildete Kalium-alkoholat absitzen; die überstehende grünliche Lösung wird abgehoben, sie liefert beim Aufarbeiten gelbe Schmieren.

Zur Kontrolle zersetzte man das abgeschiedene Kaliumalkoholat eines Ansatzes und titrierte das Alkalihydrooxyd.

Für 0,310 g wiedergewonnenen Monomethyläther verbrauchte man 5,0 ccm n/10-H_2SO_4.
für $C_{47}H_{36}O_2$: 1 KOH ber.: 4,9 ccm n/10-H_2SO_4.

Zu einem entsprechenden Ansatz fügte man überschüssiges Methyljodid und erhitzte im geschlossenen Rohr 2 Tage auf 100°. Beim Aufarbeiten (s.unter Monomethyläther) zeigte sich die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs (XXI) durch die intensive Fluoreszenz an. Durch fraktionierte Kristallisation wurde der Monometyläther in einer Ausbeute von etwa 60 % zurückgewonnen. (Methoxylgehalt, ber.: 4,9
(Keine Depression!) gef.: 4,9.

Einen weiteren Ansatz erhitzte man 8 Tage auf ungefähr 60°; nur 1/4 des Monokalium-glykolates hatte sich umgesetzt, wie die Titration des freien Alkali zeigte.

Darstellung des
Hydrochinon-diacetates des Anthanthrons.

2 g Anthanthron, 6 g Zinkstaub, 0,2 g Natriumacetat (wasserfrei) und 30 ccm Essigsäure-anhydrid werden 1/2 Stunde lang gekocht. Die gelbe Lösung wird filtriert, beim Abkühlen scheiden sich dicke gelbe Nadeln aus; diese werden abgesaugt und zur Entfernung von Zinkacetat mit etwas 10%igem Ammoniak

fein zerrieben. Nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Ammoniak und anschließend Wasser, kristallisiert man nochmals aus Essigsäure-anhydrid um. Das so erhaltene Produkt ist aschefrei und gibt mit konz. Schwefelsäure tief violette Halochromie. Schmp. 308° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde bei 100° über festem Ätzkali getrocknet. Eine gewogene Menge wurde unter Kohlensäureausschluß mit gemessener überschüssiger alkoholischer Lauge 3 Stunden lebhaft gekocht. Die rote Küpenlösung wurde dann mit kohlensäurefreier Luft aufoxydiert, wobei eine Zwischenfarbe (Chinhydron!) nicht beobachtet wurde. Nach Erkalten wurde mit n/10-H_2SO_4 gegen Phenolphtalein zurücktitriert.

0,2700 g Subst., 0,1199 g Subst.: 14,0; 6,0 ccm n/10-KOH.

$C_{26}H_{16}O_4$ Ber.: CH_3CO 21,9 Gef.: CH_3CO 22,2; 21,5

B. Versuche zur Darstellung des 9,10-Tetraphenyl-acenaphtens.

Methyläther des Halbacetals des 1-(Diphenyl-oxy-methyl)-8-benzoyl-naphtalins.

Zur Darstellung löst man 2,5 g des Halbacetals (XXVI) in wenig warmem Benzol und fügte 15 ccm salzsäurehaltiges Methanol hinzu. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein feines Pulver aus. Die Zerewitinow-Reaktion ist negativ. Schmelzpunkt 196°.

0,4397 g Subst.: 10,0 ccm n/10-$AgNO_3$ (Zeisel, Pyridinmethode.) $C_{31}H_{24}O_2$ Ber.: OCH_3 7,2
Gef.: OCH_3 7,05.

Versuche zu Schema a.

Hierzu wurden je 1 g Benzpinakon, bezw. Tetraphenyl-äthylen-dichlorid mit je 1 Mol, bezw. 12-15 Mol Naphtalin in 15 ccm Nitrobenzol gelöst und unter Kühlung mit Eis innerhalb einer Stunde 2 Mol wasserfreies sublimiertes Aluminiumchlorid eingetragen. (Feuchtigkeitsausschluß!) Die Lösungen färbten sich dunkel unter langsamer Salzsäureentwicklung. Nach 5-6-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und gelegentlichem Umschütteln wurde durch Aufgießen auf fein zerstoßenes Eis zersetzt. Nach Zugabe von konz. Salzsäure wurde die Nitrobenzolschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dann Nitrobenzol + Naphtalin mit Wasserdampf abgeblasen. Die festen Rückstände wurden aus Alkohol, bezw. Benzol + Alkohol umgelöst, man erhielt je ca. 0,7 g Benzpinakolin, bezw. je 0,7 g 9,10-Diphenyl-anthracen.

Versuche zum Schema b.

1-Benzhydryl-8-naphtoesäure-methylester.

Beim Methylieren der Säure in ätherischer Suspension mit überschüssigem Diazomethan erhält man den in Äther schwerlöslichen Ester vom Schmelzp. 168°. Man kann auch die Säure durch kurzes Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid in das Säurechlorid überführen und (nach Abdestillieren des unverbrauchten Thionylchlorids) das Säurechlorid durch kurzes Kochen mit absolutem Methylalkohol in den Methylester verwandeln. Schmelzp. 168°.

0,0982 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,0491 g H_2O.
$C_{25}H_{20}O_2$ Ber.: C 85,2 H 5,7 Gef.: C 85,1 H 5,6.

1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin.

Man trägt den fein gepulverten Ester langsam in 3-4 Mol ätherische Phenyl-lithium-lösung ein, wobei er unter lebhafter Reaktion in Lösung geht. Allmählich scheidet sich das Lithiumalkoholat kristallisiert ab, die ätherische Lösung färbt sich intensiv rot. Nach 2 Stunden wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und verdunsten lassen. Es bleibt ein zähes Öl, das beim Verreiben mit Benzin (30-50°) fest wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol + Benzin(30-50°) erhält man in 60%iger Ausbeute das Carbinol vom Schmelzp. 200-201°. Mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie. (XXIX).

0,0613 g Subst.: 0,2030 g CO_2, 0,0326 g H_2O.

$C_{36}H_{28}O$ Ber.: C 90,75 H 5,9 Gef.: C 90,3 H 6,0.

Methyläther des
1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins.

Die Mutterlauge des obenstehenden Carbinols läßt man zweckmäßig verdunsten, löst den öligen Rückstand in wenig warmem Benzol und fügt die fünffache Menge absoluten Methylalkohol, der etwas Salzsäuregas enthält, hinzu. Nach einigem Stehen kristallisiert der Methyläther vom Schmelzp. 247-248° (unter Verfärbung). Er ist identisch mit dem auf gleichem Wege aus dem reinen Carbinol gewonnenen Methyläther. Obwohl die Isolierung des Carbinols aus den Mutterlaugen niemals gelang, konnte so die Ausbeute der vorstehend beschriebenen Grignard-Reaktion auf etwa 90 Proc. d.Th. gesteigert werden.

0,1001 g Subst.: 1,97 ccm n/10-$AgNO_3$ (Zeisel, Pyridinmethode.) $C_{37}H_{30}O$ Ber.: OCH_3 6,3
Gef.: OCH_3 6,1.

Chlorid des
1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins.

Das Chlorid des Carbinols wird in der üblichen Weise dargestellt: Sättigen einer Chloroformlösung des Carbinols mit trocknem Salzsäuregas unter nachträglichem Zusatz von etwas Acetylchlorid. Die Lösung hinterläßt beim Eindunsten i.V. über konzentr. Schwefelsäure einen grünen Lack,der aus Benzol + Petroläther(unter Zusatz von etwas Acetylchlorid) um-

kristallisiert, grünliche Kristalle vom Zersetzungspunkt 140-142° liefert. Das Chlorid ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; beim Kochen mit Natriumacetat in 80%iger Essigsäure wird das Carbinol zurückgebildet.

0,2480 g, 0,6286 g Subst.: 0,0708 g, 0,1754 g AgCl.
$C_{36}H_{27}Cl$ Ber.: Cl 7,1 Gef.: Cl 7,1; 6,9.

Versuche zur Darstellung des 9,10-Tetraphenyl-acenaphtens.

Man erhitzte jeweils Proben des Carbinols (XXIX) in Eisessig + Salzsäure oder Zinkchlorid, bezw. in Essigsäure-anhydrid 3-5 Stunden auf dem Wasserbad. (Grüne Halochromie). Nach der Zugabe von einigen ccm konz. wässriger Natriumacetatlösung wurde noch eine halbe Stunde zur Verseifung des gebildeten Chlorids oder Acetates, bezw. des Essigsäureanhydrids gekocht. Die mit Wasser ausgefällte Substanz erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther als unverändertes Carbinol. Ebenso erhitzte man das entsprechende Chlorid (Seite 43) mit trocknem Chinolin 4 Stunden lang auf 100°; nach dem Aufkochen mit einigen ccm Wasser wurde die ausgefällte Substanz abfiltriert. Sie erwies sich ebenfalls als das 1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin.

Erhitzt man das Carbinol mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf etwa 170°, so resultiert eine blauviolette Lösung, deren Farbe an der Luft nur sehr langsam zu einer gelben umschlägt. Versetzt man die noch blauviolette Lösung mit Wasser zum Verseifen des Säureanhydrids, so erhält man eine blaue schmierige Masse, die zweckmäßig mit wenig Äther zerrieben wird, wobei sie pulvrig wird. Nach dem Trocknen stellt sie ein indigoähnliches Pulver dar, das so beständig zu sein scheint.

Versuche zur Oxydation des 1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins.

0,5 g Carbinol wurden in 10 ccm Aceton gelöst und 0,060 g Kaliumpermanganat, gelöst in möglichst wenig Wasser + 1 Tropfen 2n-Na_2CO_3-Lösung, hinzugefügt. In der Kälte trat auch bei längerem Stehen keine Reaktion ein. Deshalb erwärmte man auf etwa 40-50°, wobei sich die Lösung unter Abscheidung von

Braunstein entfärbte. Von diesem wurde abgesaugt, derselbe nochmals mit warmem Aceton ausgezogen und das unveränderte Carbinol mit Wasser ausgefällt. Offenbar wurde das Aceton oxydiert. Als man in neutraler Lösung (Zusatz von Magnesiumsulfat) arbeitete, trat in der Siedehitze ebenfalls diese Reaktion ein.

Einwirkung von Phenyl-isopropyl-kalium auf Triphenyl-methan.

0,75 g Triphenyl-methan werden im Schlenkrohr (unter Stickstoff) zu 125% d.Th. Phenyl-isopropyl-kalium in ätherischer Lösung hinzugefügt. Die rein rote Farbe geht langsam in rot-orange über. Nach 24 Stunden leitet man unter Stickstoff trocknes Kohlensäuregas ein, wobei die Lösung sich entfärbt und farblose Kristalle sich ausscheiden. Dieses Kaliumsalz der Triphenylessigsäure wird abgesaugt, in wenig warmem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die anfallenden Nädelchen der Triphenylessigsäure zeigen den Schmelzp. 264-265°. Ausbeute 0,5-0,6 g.

1.8-Dibenzhydryl-naphtalin.

I. 1 g 1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin wird in 25 ccm heißem Eisessig gelöst und tropfenweise zu einer kalten Lösung von 2 g kristallisiertem Zinnchlorür in 25 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig, dem ein Körnchen Jod oder Kaliumjodid zugefügt ist, gegeben. Die grüne Halochromie verschwindet augenblicklich. Nach dem Eingießen in 200 ccm verdünnte Salzsäure (4n) fällt ein gelbliches Pulver an, das mehrmals aus Benzol + Methanol umkristallisiert wird. Keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure. Ausbeute 0,6 g; Schmelzp. 243°.

II. 1 g Methyläther des 1-Benzhydryl-8-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins in 25 ccm absolutem Äther und 0,5 g Natrium-Kalium-Legierung (1:3) werden im Schlenkrohr geschüttelt. Es tritt allmählich Grünfärbung auf und nach 48 Stunden haben sich tiefgrüne, kantharidenglänzende Kristalle abgeschieden. Nach Entfärben des Röhreninhaltes mit einer Lösung von Methanol in Äther wird in der schon beschriebenen Weise über Sand filtriert. Die ätherische Lösung

wird mit Wasser durchgeschüttelt; sie scheidet beim Einengen ein Kristallpulver aus. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol + Alkohol erhält man kleine Blättchen vom Schmelzp. 243°.

0,0502 g Subst.: 0,1720 g CO_2, 0,0272 g H_2O.

$C_{36}H_{28}$ Ber.: C 93,85 H 6,15 Gef.: C 93,5 H 6,1

Einwirkung von Phenyl-isopropyl-kalium auf das 1,8-Dibenzhydryl-naphtalin.

Man ließ auf 1 g 1,8-Dibenzhydryl-naphtalin 2,25 Mol Phenyl-isopropyl-kalium in Äther einwirken (Schlenkrohr). Die Farbe der Lösung ging im Laufe einiger Stunden von rot über rotbraun in schmutzig grün über. Nach 48 Stunden wurde mit Alkohol zersetzt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Das nach dem Verdunsten verbleibende Öl kristallisiert aus Benzol + Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 242-243°. 0,75 g des Kohlenwasserstoffs wurden wiedergewonnen. Einen entsprechenden Ansatz setzte man nach 48 Stunden mit 2,25 Mol Tetramethyl-äthylen-dibromid um; die Lösung zeigte den Farbenwechsel von schmutzig grün nach braunrot bis schließlich violettrot, weitere Zugabe von „Dibromid" bewirkte keine Veränderung. Diese rote Lösung wurde beim Aufarbeiten an der Luft langsam entfärbt; nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Harz, das aus Benzol + Methanol 0,5 g 1,8-Dibenzhydryl-naphtalin zurücklieferte.

Versuche zum Schema c.

Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natrium.

Aus dem Chlorid des Diphenyl-(α-naphtyl)-carbinols[1] wird entsprechend den Angaben Schlenks[2] das tiefgrüne Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natrium hergestellt. Zur Kontrolle zersetzte man einen Ansatz hydrolytisch und erhielt nach dem Verdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Eisessig das bei 149-150° schmelzende Diphenyl-(α-naphtyl)-methan.

Umsetzung des Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natriums mit Benzophenon.

Zu 1 g Benzophenon in etwas absolutem Äther ließ man unter Stickstoff die ätherische Lösung von 1 Mol

1) Schlenk, A. 394, 194(1912). 2) Triphenyl-methyl-natrium. B. 49, 608(1916) u. B. 50, 274(1917).

der Natriumverbindung zulaufen. Die Lösung nahm dabei eine eigenartige Mischfarbe von braunrot und grün an. Nach dem Eingießen in Wasser entfärbte sich die Ätherschicht an der Luft fast momentan; es fielen etwa 0,3 g einer Verbindung aus, die sich als unlöslich in warmem Benzol erwies. Schmelzpunkt unter Zersetzung und Rotfärbung bei 171-172°. Peroxyd des Diphenyl-(α-naphtyl)-methyls, da beim Eintragen einer Probe in eine angesäuerte Kaliumjodid-Stärkelösung Blaufärbung beobachtet wurde. Aus der ätherischen Lösung konnte nichts Kristallisierendes mehr herausgearbeitet werden.

Fügte man zu der auf -70° abgekühlten Lösung der Natrium-Verbindung eine ebenfalls auf -70° abgekühlte ätherische Benzophenonlösung, so blieb die grüne Farbe der metallorganischen Verbindung bestehen. Nach Eingießen in Wasser konnte in quantitativer Ausbeute das Diphenyl-(α-naphtyl)-methan isoliert werden.

Diphenyl-(α-naphtyl)-essigsäure.

In die ätherische Lösung der Natriumverbindung aus 4 g Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-chlorid leitet man trocknes Kohlensäuregas. Unter schneller Entfärbung der Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Diphenyl-(α-naphtyl)-essigsäure ab. Dieses wird abgenutscht und mit Äther gewaschen. Es kann aus Wasser umkristallisiert werden; in 50%igem Alkohol ist es leichter löslich. Mit verdünnter Salzsäure fällt aus der wässrig-alkoholischen, warmen Lösung die Verbindung in Nadeln (in der Kälte Flocken!) aus. Aus Aceton umkristallisiert Schmelzp. unter Zersetzung 254-260° je nach Geschwindigkeit des Erhitzens. Ausbeute 3,0 g.

0,2130 g Subst. in Alkohol: 6,3 ccm n/10-KOH (Phenolphtalein).

$C_{24}H_{18}O_2$ Ber. Äquiv.Gew. 338,1 Gef. 338 .

Methylester der Diphenyl-(α-naphtyl)-essigsäure.

Den Methylester erhält man durch Behandeln der ätherischen Suspension der Carbonsäure mit überschüssigem Diazomethan. Sehr schwer löslich in Äther. Aus Benzol + Methanol dicke Blättchen vom Schmelzp. 196,5-197°. 0,0221 g Subst.: 7,40 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$

$C_{25}H_{20}O_2$ Ber.: OCH_3 8,8 Gef.: OCH_3 8,5

Diesen Analysenwert erreicht man nur bei Phenolzusatz und längerem Erhitzen (3 Stunden).

Versuche zur Umsetzung des Methylesters der Diphenyl-(α-naphtyl)-essigsäure mit metallorganischen Verbindungen.

0,5 g des Esters wurden mit Phenyl-magnesium-jodid (aus 1,2 g Magnesium) in 15 ccm trocknem Isoamyl-äther 24 Stunden lang gekocht. Nach dem Zersetzen mit einer Salmiaklösung wurde durch Verdampfen des Isoamyl-äthers der unveränderte Ester wiedergewonnen.

0,5 g des Esters wurden mit 3-4 Mol Phenyl-lithium in Äther geschüttelt. Unter Auftreten einer braunroten Farbe ging der Ester allmählich in Lösung. Man zersetzte durch Eingießen in Wasser, wobei unter rascher Entfärbung bis gelb ein farbloses Pulver ausfiel. Nach Auskochen mit wenig Benzol erhielt man das Peroxyd des Diphenyl-(α-naphtyl)-methyls. Schmp. 171-172° unter Zersetzung. Ausbeute 0,1 g. Die Mutterlaugen ergaben ein hellgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Umsetzung des Diphenyl-(α-naphtyl)-methyl-natriums mit Benzophenon-dichlorid.

Zu der aus 3,3 g Diphenyl-(α-naphtyl)-methylchlorid dargestellten Natriumverbindung gab man in ätherischer Lösung 1,2 g Benzophenon-dichlorid. Die Lösung nahm eine rotbraune Farbe an, die auf Zusatz von 1,4 g Phenyl-jodid-chlorid in gelb überging. Man destillierte den Äther auf dem Wasserbad ab und nahm den Rückstand in wenig warmem Benzol auf. Beim Erkalten fiel zunächst 0,2 g Tetraphenyl-äthylen aus; nach Zugabe von Methanol weiterhin eine Verbindung, die zweimal aus Benzol + Methanol umkristallisiert den Schmelzp. 138-139° zeigte. Sie ist identisch mit dem Methyläther des Diphenyl-(α-naphtyl)-carbinols, das auch wie üblich aus dem Carbinol mit salzsäurehaltigem Methylalkohol darstellbar ist. Ausbeute 1,6 g.
0,0272 g Subst.: 10,1 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$
$C_{24}H_{20}O$ Ber.: OCH_3 9,6 Gef.: OCH_3 9,6 .
Aus der Mutterlauge konnte nichts Kristallisiertes mehr gefaßt werden.

Versuche zu Schema d.

Einwirkung von Phenyl-lithium auf Triphenyl-methyl-chlorid.

Zu 125 Proc. d.Th. an Phenyl-lithium (in 1/1-molarer Lösung) fügt man unter Eiskühlung langsam 2 g Triphenyl-methyl-chlorid, wobei eine rot-orange Farbe auftritt. Nach dem Zersetzen mit Wasser läßt man einige Zeit einen schwachen Luftstrom durch die Lösung strömen. Der aus Triphenyl-methyl-peroxyd und Tetraphenyl-methan bestehende Niederschlag wird mehrmals mit wenig warmem Benzol ausgezogen, wobei der Kohlenwasserstoff in Lösung geht[1]. Der Rückstand ist das Peroxyd des Triphenyl-methyls vom Zersetzungsp. 185°. Die Benzolauszüge werden eingeengt und durch Zugabe von Methanol die Kristallisation des Kohlenwasserstoffs beschleunigt. Nach zweimaligem Umlösen aus wenig Benzol Schmelzp. 280°. Ausbeute 0,4-0,5 g.

9.9.10-Triphenyl-10-oxy-acenaphten.

In 2 Mol ätherische Phenyl-lithium-Lösung trägt man 4 g 9.9-Diphenyl-acenaphtenon-10 ein, wobei unter lebhafter Reaktion die ätherische Lösung sich blaugrün färbt. Nach 2 Stunden zersetzt man durch Eingießen in Wasser; das nach Verdunsten des Äthers verbleibende Öl wird beim Verreiben mit Benzin (30-50°) fest. Die Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 169-170°. Mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie. Ausbeute 2,5 g.
0,0910 g Subst.: 0,3012 g CO_2, 0,0450 g H_2O.
$C_{30}H_{22}O$ Ber.: C 90,4 H 5,6 Gef.: C 90,3 H 5,5 .

Methyläther des 9.9.10-Triphenyl-10-oxy-acenaphtens.

Man löst das obenstehende Carbinol in wenig warmem Dioxan und fügt die zehnfache Menge schwach salzsäurehaltigen Methylalkohol hinzu. Der Äther scheidet sich bisweilen ölig aus, wird aber durch Anreiben rasch kristallin. Umlösen aus Benzol + Methanol führt zu derben Blättchen vom Schmelzp. 174-175°. 0,0436 g Subst.: 12,7 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$
$C_{31}H_{24}O$ Ber.: OCH_3 7,5 Gef.: OCH_3 7,5.
Die im Siedekölbchen des Zeiselapparates erstarrende Substanz löst sich in Chloroform mit roter Farbe

1) Vgl. Gomberg, B.39,1463(1906).

und intensiv gelbgrüner Fluoreszenz.

9.9.10-Triphenyl-10-chlor-acenaphten.

Das Chlorid des obenstehenden Carbinols wird durch Sättigen seiner Chloroformlösung mit trocknem Salzsäuregas dargestellt, unter nachträglichem Zusatz von etwas Acetylchlorid. Beim Eindunsten i.V. über konz. Schwefelsäure bleibt ein grüner Lack, der aus absolutem Benzol + Petroläther (+ etwas Acetylchlorid) schwach grünliches Pulver vom Zersetzungspunkt 165° liefert.

0,3196 g Subst.: 0,1092 g AgCl

$C_{30}H_{21}Cl$ ... Ber.: Cl 8,5 Gef.: Cl 8,4 .

Enthalogenierung des
9.9.10-Triphenyl-10-chlor-acenaphtens.

0,5 g des Chlorids in 10 ccm trocknem Chloroform werden mit 0,5 g Cu-Bronze (Naturkupfer C) bei Zimmertemperatur im Schlenkrohr unter Stickstoff geschüttelt. Die Lösung färbt sich intensiv ziegelrot, nach 12 Stunden wird sie im Stickstoffstrom filtriert, sie ist frei von Halogen (Beilstein-Probe!). Beim Einleiten von trockner Luft hellt sich die Lösung sehr rasch bis zur schwach orangen Farbe auf. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und dem Verreiben des Rückstandes mit Petroläther hinterbleibt ein rot-oranges Pulver, das sich bei 92-93° zersetzt und positive Peroxydreaktion zeigt (Vgl. S.45).

Einwirkung von Phenyl-lithium auf das
9.9.10-Triphenyl-10-chlor-acenaphten.

In 120 Proc.d.Th. an ätherischem Phenyl-Lithium trägt man unter Eiskühlung 1g des Chlorids langsam ein (Stickstoffstrom), Man beobachtet eine lebhafte Reaktion unter Auftreten einer intensiv blauvioletten Farbe. Nach einigem Stehen fügt man etwas Wasser hinzu und saugt auf einem gehärteten Filter ab. Der indigoartige Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Äther und schließlich i.V. getrocknet. Die blauviolette Ätherlösung entfärbt sich in einigen Stunden an der Luft; sie liefert beim Eindunsten ein rötliches Pulver, das nicht näher untersucht wurde.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Sommersemester 1931 im Chemischen Institut der Philipps-Universität zu Marburg begonnen und im Sommersemester 1933 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig abgeschlossen.

Allen meinen akademischen Lehrern danke ich hiermit, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Wittig, Braunschweig

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, und den Herren

Prof. Dr. H. Meerwein, Marburg und

Prof. Dr. K. Fries, Braunschweig

für freundliche Hülfe mit Rat und Tat.

Am 2.Dezember 1908 wurde ich, Hermann Paul Petri, in Adolfseck bei Bad Schwalbach als Sohn des 1920 † Bauern Heinrich Petri und dessen Ehefrau Wilhelmine geb. Ketert geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses und besitze die Deutsche Reichsangehörigkeit. Von Ostern 1915 bis Ostern 1921 besuchte ich die Volksschule zu Adolfseck, trat dann gefördert durch Privatunterricht in die Quarta der Realschule (jetzigen Mittelschule) zu Bad Schwalbach ein und besuchte von Ostern 1924 ab die Städt. Oberrealschule zu Wiesbaden, die ich Ostern 1928 mit dem Reifezeugnis verließ. An der Philipps-Universität zu Marburg begann ich dann das Studium der Chemie und legte das 1. Verbandsexamen am 5.6.30, das 2. am 21.7.1931 ab. Mit der Berufung des Herrn Prof.Dr.G.Wittig an die Technische Hochschule zu Braunschweig siedelte ich zum S.S.1932 nach dort über, wo ich im S.S.1933 meine Arbeit abschloß.

Meine akademischen Lehrer waren in Marburg die Herren: v.Auvers, Baars, Grüneisen, Krollpfeifer, Meerwein, Strecker, Thiel, Tomaschek, Weigel und Wittig;
in Braunschweig die Herren: Fries und Wittig.